

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

APLIKACE SPM PŘI STUDIU A MODIFIKACI ULTRATENKÝCH VRSTEV PT, CO A GRAPHENU

APPLICATION OF SPM IN STUDY AND MODIFICATION OF ULTRATHIN FILMS PT, CO AND
GRAPHENE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ZUZANA BORTLOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. MIROSLAV BARTOŠÍK, Ph.D.

BRNO 2009

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Zuzana Bortlová

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství (3901T012)**

editel ústavu Vám v souladu se zákonem 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Aplikace SPM při studiu a modifikaci ultratenkých vrstev Pt, Co a graphenu

v anglickém jazyce:

Application of SPM in study and modification of ultrathin films Pt, Co and graphene

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Proveďte

1. Rešeršní studii oblasti SPM v souvislosti s pozorováním ultratenkých vrstev (Pt, Co, graphenu).
2. Experimentální studium růstu ultratenkých vrstev Pt a Co na Pt(111) pomocí STM.
3. Experimentální studium tvorby oxidových nanostruktur pomocí metody LAO a AFM na graphenu.

Cíle diplomové práce:

1. Vypracování rešeršní studie oblasti SPM v souvislosti s pozorováním ultratenkých vrstev (Pt, Co, graphenu).
2. Experimentální studium růstu ultratenkých vrstev Pt a Co na Pt(111) pomocí STM.
3. Experimentální studium tvorby oxidových nanostruktur pomocí metody LAO a AFM na graphenu.

Seznam odborné literatury:

- [1] MICHELY, T., KRUG, J.: Islands, Mounds and Atoms. Berlin: Springer Verlag, 2004. p. 313. ISBN 3-540-40728-6.
- [2] BRUNE, H.: Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. Surface Science Reports, 31, 1998, p.121-229. ISSN 0167-5729.
- [3] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. Nature : materials. 2007, vol. 6, march, p. 183.
- [4] WENG, L., et al. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. Appl. Phys. Lett.. 2008, vol. 93, no. 093107, p. 1.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2008/2009.

V Brn , dne 20.11.2008

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
editel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá vytvářením velmi tenkých vrstev a jejich studiem především pomocí metod rastrovací sondové mikroskopie. Pulzní laserovou depozicí byly nanášeny ultratenké vrstvy Pt na Pt(111) a atomárně svazkovým napařováním vrstvy Co na Pt(111). Tyto vrstvy měly pokrytí substrátu mnohem menší než činí jedna atomární vrstva (řádově setiny monovrstvy). Prostřednictvím těchto experimentů byla ověřována nukleační teorie tzv. Onset metodou. Dále byly připravovány graphenové vrstvy na povrchu Si/SiO₂ mechanickým odlupováním z grafitového krystalu. Vyrobené graphenové vrstvy byly zkoumány mikro-Ramanovou spektroskopií, mikroreflektometrií, atomární silovou mikroskopií a příbuznými technikami. Tyto metody prokázaly, že nejtenčí vytvořené grafitové vrstvy byly složeny ze dvou graphenových monovrstev.

Summary

This diploma thesis deals with the preparation of the very thin films and their investigation by scanning probe microscopy methods. The ultrathin films of Pt on Pt(111) were created by pulsed laser deposition and the ultrathin films of Co on Pt(111) were deposited by thermal evaporation. The coverage of the substrate was much smaller than one monolayer (in order of hundredths of monolayer). The nucleation theory was verified by these experiments using so-called Onset method. Further graphene sheets were prepared on layer of Si/SiO₂ by mechanical exfoliation from the graphite crystal. The fabricated graphene sheets were studied by micro-Raman spectroscopy, microreflectometry, atomic force microscopy and similar techniques. These methods proved the thinnest graphite layers were consisted of two graphene monolayers.

Klíčová slova

Pt, Co, Pt(111), graphen, pulzní laserová depozice, atomárně svazkové napařování, mechanické odlupování, SPM, Ramanova spektroskopie, reflektometrie

Keywords

Pt, Co, Pt(111), graphene, pulsed laser deposition, thermal evaporation, mechanical exfoliation, SPM, Raman spectroscopy, reflectometry

BORTLOVÁ, Z. *Aplikace SPM při studiu a modifikaci ultratenkých vrstev Pt, Co a graphenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 67 s. Vedoucí Ing. Miroslav Bartošík, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracovala samostatně za odborného vedení Ing. Miroslava Bartošíka, Ph.D. Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Ve Frenštátě pod Radhoštěm dne 26. května 2009

Bc. Zuzana Bortlová

Děkuji především Ing. Miroslavu Bartošíkovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce a cenné rady a připomínky. Dále chci poděkovat Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing.Dr.techn. Michaelu Schmidovi a Dipl.-Ing. Claudii Lenauerové za odborné vedení a pomoc při experimentech v rámci stáže na TU ve Vídni. Děkuji rovněž Ing. Lud'ku Lovicarovi a Ing. Michalu Urbánkovi, Ph.D. za pomoc při optickém měření, Mgr. Dušanu Hemzalovi, Ph.D. a RNDr. Martinu Ledinskému, Ph.D. za měření Ramanových spekter a celému kolektivu Ústavu fyzikálního inženýrství za příjemnou atmosféru na tomto ústavu.

Můj největší dík však patří mé rodině a příteli Jiřímu Liškovi bez jejichž podpory by tato práce nemohla vzniknout.

Bc. Zuzana Bortlová

Obsah

1	Úvod	3
2	Růst tenkých vrstev	4
2.1	Mechanismus růstu tenkých vrstev	4
2.2	Nukleace a fáze růstu tenkých vrstev	5
2.3	Experimentální ověření teorie nukleace	7
3	Metody depozice velmi tenkých vrstev	9
3.1	Pulzní laserová depozice	9
3.1.1	Experimentální uspořádání	9
3.1.2	Děje probíhající na terči a při depozici	10
3.2	Atomárně svazkové napařování	11
4	Dvojdimenzionální krystaly	12
4.1	Uhlík	12
4.1.1	Krystalické modifikace uhlíku	12
4.2	Graphen – definice	14
4.3	Stabilita graphenu	15
4.4	Vlastnosti graphenu	15
4.4.1	Kvalita krystalu	16
4.4.2	Elektrony v graphenu	17
4.5	Výroba graphenu	18
4.5.1	Objev graphenu a jeho výroba v současnosti	18
4.6	Zobrazení graphenu	19
4.6.1	Optická mikroskopie	19
4.6.2	Ramanova spektroskopie	21
4.6.3	Ramanovo spektrum graphenu	22
4.6.4	Reflektometrie	25
5	Rastrovací sondová mikroskopie	27
5.1	Konstrukce rastrovacích sondových mikroskopů	27
5.2	Rastrovací tunelová mikroskopie	28
5.2.1	Tunelový jev	28
5.2.2	Způsob měření rastrovacím tunelovým mikroskopem	29
5.2.3	Nízkoteplotní UHV mikroskop LT-STM Omicron	30
5.3	Mikroskopie atomárních sil	30
5.3.1	Silová interakce mezi atomy hrotu a atomy na povrchu vzorku	31
5.3.2	Způsoby měření mikroskopem atomárních sil	31
5.3.3	Další rastrovací sondové mikroskopie LFM, EFM a SKPM	33
5.3.4	Mikroskop Autoprobe CP-R Veeco	34
5.3.5	Mikroskop NTEGRA Prima NT-MDT	34

6	Experimentální práce – růst Pt a Co na Pt(111)	36
6.1	Příprava substrátu	36
6.2	Pulzní laserová depozice platiny na platinu	36
6.2.1	Uspořádání experimentu a podmínky depozice	36
6.2.2	Vliv depozičních parametrů na rozložení ostrůvků Pt na substrátu	37
6.2.3	Experimentální ověření nukleační teorie	37
6.3	Atomárně svazkové napařování kobaltu na platinu	41
6.3.1	Uspořádání experimentu a podmínky depozice	41
6.3.2	Tvar ostrůvků	41
6.3.3	Napařování $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt při různých teplotách . . .	43
7	Experimentální práce – příprava graphenu	48
7.1	Příprava substrátu	48
7.2	Výroba grafitových a graphenových vrstev	48
7.3	Identifikace tenkých grafitových a graphenových vrstev	50
7.3.1	Optická mikroskopie	50
7.4	Výsledky měření tloušťek a počtů vrstev vybraných šupinek	53
7.4.1	Útvar č. 1	53
7.4.2	Útvar č. 2	59
8	Závěr	63
9	Reference	64

1 Úvod

Jedním z hlavních trendů v současné vědě a průmyslu je miniaturizace. To je dáno především požadavky kladenými na nová elektronická zařízení, od nichž se očekává vysoký výpočetní výkon při malé energetické náročnosti. Zdá se, že křemík brzy dosáhne v tomto směru svých hranic a tak je potřeba hledat nová řešení. Zdokonalit vytváření tenkých vrstev, případně hledat nové materiály. S tímto záměrem byla vypracována i tato diplomová práce. Pro porozumění způsobu, kterým se tenké vrstvy vytvářejí, bylo zkoumáno rané stádium růstu těchto vrstev pomocí metody SPM. Další SPM metody byly použity pro charakterizaci poměrně nového materiálu graphenu.

Diplomovou práci je možné rozdělit do dvou celků. První se zabývá depozicí ultratenkých vrstev Pt a Co na Pt(111), tedy vrstev s pokrytím menším než jedna atomární vrstva. V tomto případě se jednalo řádově o setiny monovrstvy. Pt byla na Pt(111) nanášena pulzní laserovou depozicí a Co byl na Pt(111) deponován atomárně svazkovým napařováním. Nízkooteplotním rastrovacím tunelovým mikroskopem pak byly zkoumány vytvořené vrstvy a tzv. Onset metodou byla ověřována nukleační teorie. Tato část práce vznikla v rámci šestiměsíční stáže na Technické univerzitě ve Vídni.

Druhá část práce je zaměřena na výrobu graphenu, což je jediná atomární rovina grafitu, která tvoří samostatný dvojdimenzionální krystal s atomy uspořádanými do hexagonální mřížky. Tento materiál byl poprvé vyroben v roce 2004 a okamžitě vzbudil velikou vlnu zájmu. Má totiž velice slibné elektrické, magnetické a mechanické vlastnosti. V této práci byl graphen vyráběn mechanickým odlupováním vrstev z objemového grafitu a následně zkoumán různými metodami pro stanovení tloušťky vyrobených vrstev (SPM, mikroreflektometrie) a počtu atomárních rovin (Ramanova spektroskopie), z nichž se tyto vrstvy skládají.

2 Růst tenkých vrstev

Tenká vrstva je vrstva materiálu, která má tloušťku menší než jeden mikrometr. Fyzikální vlastnosti jsou právě díky malé tloušťce v jednom směru odlišné od objemových vlastností materiálu, což činí tenké vrstvy přitažlivé pro využití např. v mikroelektronice.

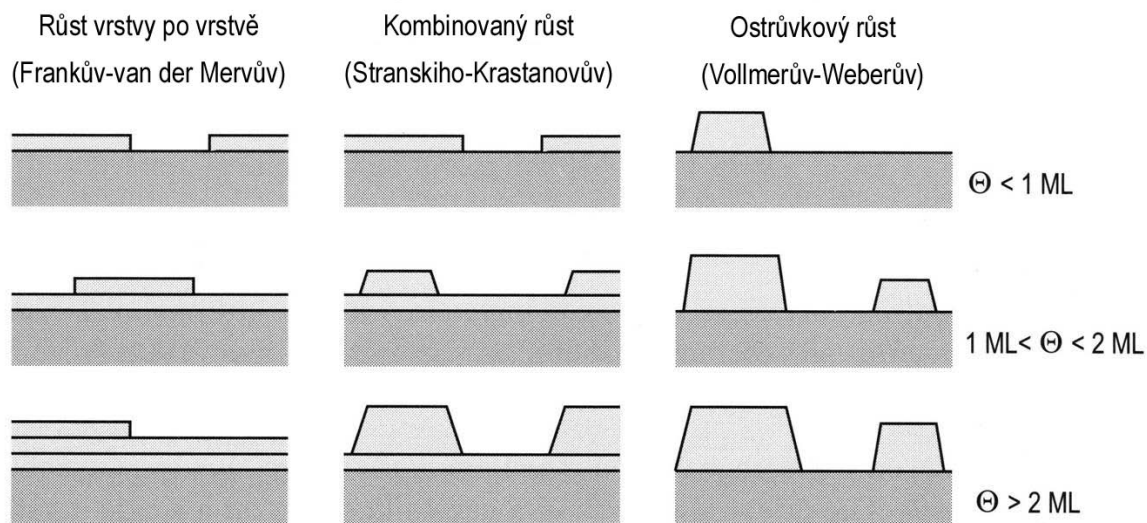
2.1 Mechanismus růstu tenkých vrstev

Růst tenkých vrstev je založen na termodynamických zákonech a určující jsou pro něj silové interakce mezi deponovanými atomy a povrchem [1] a rovnováha mezi povrchovou volnou energií deponovaného materiálu γ_D , substrátu γ_S a volnou energií rozhraní γ_{int} [2]. Podle způsobu seskupování atomů je obvykle dělen do tří módů (obr. 1):

Růst vrstvy po vrstvě (Frankův-van der Mervův) – Tento způsob růstu tenké vrstvy je dvojrozměrný a vede k postupnému růstu vrstvy po vrstvě. Atomy vrstvy jsou silněji vázány k substrátu než k sobě navzájem, a proto každá monovrstva musí být dokončena předtím, než se začne vytvářet další. Z hlediska volných energií povrchu platí podmínka $\gamma_S \geq \gamma_D + \gamma_{int}$. V případě homoepitaxního růstu (viz níže) by zde byla rovnost a platilo by $\gamma_{int} = 0$.

Ostrůvkový růst (Vollmerův-Weberův) – Ostrůvkový růst je opakem předchozí možnosti. Síly mezi adatomy navzájem jsou větší než k substrátu a vedou k vytvoření 3D ostrůvkovitých útvarů. Protože platí relace $\gamma_S < \gamma_D + \gamma_{int}$, kde volná energie deponované vrstvy je větší než substrátu, je třeba minimalizovat oblasti, které jsou pokryté deponovaným materiálem – vznikají ostrůvky.

Kombinovaný růst (Stranskiho-Krastanovův) – Třetím případem je kombinovaný růst, kde při kritické tloušťce vrstvy přechází vrstevnatý růst do ostrůvkového módu. Tuto tloušťku ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti, kterými jsou povrchové energie a mřížkové parametry vrstvy a podložky. Volná energie povrchu deponovaného materiálu je tentokrát menší než substrátu, $\gamma_S > \gamma_D + \gamma_{int}$, což vede k pokrytí co největší plochy novým materiálem. Po několika vrstvách, kdy se z γ_S stává γ_D , již neplatí uvedená nerovnost, a protože γ_{int} se nerovná nule, přechází růst do ostrůvkového režimu.



Obrázek 1: Tři módy růstu tenké vrstvy pro různé pokrytí [3].

Růst epitaxní¹ tenké vrstvy na povrchu krystalu se dále může dělit na homoepitaxi a heteroepitaxi.

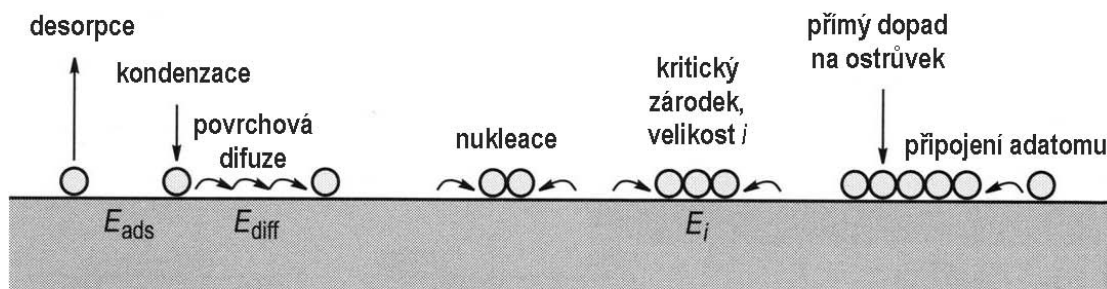
Homoepitaxe – Při homoepitaxi roste tenká krystalická vrstva na substrátu ze stejného materiálu. Používá se pro tvorbu vrstev, které jsou čistější než substrát nebo při vytváření vrstev dopovaných jinak než podklad.

Heteroepitaxe – Heteroepitaxe se liší od homoepitaxe pouze tím, že materiál depozovaný a podkladový nemají stejné složení. Používá se v případech, kdy není možné získat monokrystal jiným způsobem či pro výrobu vrstev skládajících se z různých materiálů.

2.2 Nukleace a fáze růstu tenkých vrstev

Rané stádium růstu tenké vrstvy může být popsáno několika kroky; jsou to kondenzace, difuze a nukleace. Kondenzace zahrnuje dopad a akomodaci atomu na substrátu, difuzí se rozumí migrace atomu po povrchu a nukleace je seskupení atomů do dvojrozměrných ostrůvků, nukleačních jader [2]. Tyto a další procesy, které mohou nastat na povrchu (desorpce a další růst tenké vrstvy), jsou ukázány na obrázku 2.

¹Epitaxe je uspořádaný růst, který nastává při depozici monokrystalické vrstvy na monokrystalický substrát.



Obrázek 2: Obrázek ilustrující děje na povrchu při nukleaci a růstu [3].

Ve stádiu kondenzace dopadá atom na povrch substrátu a zůstává na něm. Pokud má částice energii větší než je termální energie (při depozici jiné než napařováním, např. pulzní laserovou depozicí), musí část své energie předat podložce, aby zůstala na povrchu. Následná difuze atomů po povrchu je rozhodujícím faktorem epitaxního růstu. Díky difuzi atomy naleznou své místo v krystalové struktuře. Tento proces je termálně aktivovaný, proto je velice citlivý na povrchovou teplotu. Pohyb adatomu může být vyjádřen pomocí difuzního koeficientu D [4]

$$D = \frac{1}{2d} \nu_0 \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right), \quad (1)$$

který vyjadřuje počet primitivních buněk navštívených adatomem za jednotku času a kde ν_0 je vibrační frekvence atomů na povrchu, d je dimenze pohybu vyjadřující počet vedlejších míst, kam může atom skočit (2 pro čtvercovou, 3 pro šesterečnou mřížku), E_d označuje aktivační energii povrchové difuze, k je Boltzmannova konstanta a T je teplota substrátu.

Atomy difundují, dokud nepotkají druhý difundující atom a nevytvoří dimer. Dimer budeme považovat za stabilní útvar (kritická velikost² zárodku je jedna), to znamená, že se již nevypaří. Počet dimerů roste zhruba lineárně do té doby, než jejich koncentrace n_2 bude porovnatelná s koncentrací monomerů n_1 . Tehdy může nový atom narazit na monomer se stejnou pravděpodobností jako na dimer a vytvořit tak nové stabilní nukleační jádro (tedy dimer) nebo přispět k růstu většího klastru. Když hustota stabilních zárodků n_x dostatečně vzroste³, potom další depozice povede k růstu ostrůvků. Rovnice časové změny hustoty monomerů a stabilních ostrůvků jsou [4]

²Kritická velikost zárodku je taková velikost, kdy po přidání jednoho atomu se zárodek stane stabilní.

³Index označuje počet atomů v daném klastru.

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\sigma_1 D n_1^2 - \sigma_x D n_1 n_x - \kappa_x F (Ft - n_1) - 2\kappa_1 F n_1, \quad (2)$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \sigma_1 D n_1^2 + \kappa_1 F n_1, \quad (3)$$

kde se kromě difuzního koeficientu D vyskytuje také tok deponovaných částic F , tedy množství atomů dopadajících z plynné fáze na jednotkový povrch substrátu za jednotku času. Veličina σ_x označuje schopnost klastru s x atomy zachytit další adatom, κ_x vyjadřuje schopnost klastru zachytit adatom při přímém dopadu. Informace o lokální distribuci monomerů $n_1(\vec{r}, t)$ je obsažena v rovnici (2) ve členech σ_1 a σ_x . Koncentrace monomerů získaných dopadem atomů (1. člen) klesá vytvořením dimeru ze dvou monomerů (2. člen), připojením monomeru k ostrůvku (3. člen) a klesá také o počet atomů, které přímo dopadnou na ostrůvek nebo na jeden adatom (4. a 5. člen). Rovnice (3) určuje nárůst počtu stabilních klastrů právě o vytvořené dimery. Dimery mohou zůstat na místě, ale také mohou difundovat po povrchu; v takovém případě se uvedená teorie upraví zahrnutím další rovnice, která toto chování popisuje.

Klíčovým parametrem pro charakterizaci kinetiky růstu je poměr D/F , který určuje průměrnou vzdálenost, kterou musí adatom urazit, než se spojí s dalším adatomem či ostrůvkem. Je-li depozice pomalejší než difuze (velký poměr D/F), mají naadsorbované částice dost času rozmístit se na povrchu tak, aby systém dosáhl konfigurace s minimální energií. Pokud je tomu naopak a depozice je rychlá v porovnání s difuzí (malý poměr D/F), je charakter růstu určen kinetikou a významnější jsou individuální děje, které vedou k růstu metastabilních struktur [5].

2.3 Experimentální ověření teorie nukleace

První metodou použitelnou pro pozorování termálně aktivovaných difuzních procesů atomů na povrchu byla autoemisní iontová mikroskopie (*Field Ion Microscopy* – FIM) [2]. Princip metody je následující. Hrot je umístěn v heliovém plynu a je na něj přiveden vysoký potenciál. Atomy helia, které hrot obklopují, se díky tunelování elektronů do hrotu ionizují. Tyto ionty se ve vzniklém poli urychlí, dopadnou na stínítko a zobrazí povrch hrotu i s adsorbovanými atomy (adatomy) na povrchu. Když se pak hrot zahřeje, tyto adatomy se vlivem difuzních procesů přemístí a mohou být znovu zobrazeny, již v nové poloze. Metoda FIM umožnila sledovat právě difuzní procesy, daly se určit difuzní koeficienty (velmi důležité faktory růstu vrstev), ale nedovolila zjistit nic o tom, jak určují konečnou podobu vrstvy [2].

Další technikou pro sledování jistých fází růstu vrstev se stala elektronová mikroskopie. Její výhodou je možnost průběžného sledování růstu vrstvy, ovšem je

použitelná jen za jistých podmínek. Aby technika byla dostatečně povrchově citlivá, musí mít elektrony nízkou energii (*Low Energy Electron Microscopy* – LEEM) nebo vysokou s tím, že paprsek dopadá šikmo (*Reflection Electron Microscopy* – REM) [2]. Přímé srovnání s teorií je však i tak komplikované, protože experimenty mohou být vykonány pouze při teplotách, při kterých jsou jen větší shluky atomů stabilní. Při výpočtu difuzních koeficientů bylo třeba určit velké množství volných parametrů [4].

V současné době se k pozorování růstu vrstev využívá rastrovací tunelová mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM, více kap. 5). Při použití podobného uspořádání experimentu jako u FIM jsou výsledky dosti nepřesné, ovlivněné působením hrotu na adatom. Nová metoda navržená a aplikovaná Bottem a kol. [6], tzv. Onset metoda (angl. *the Onset method*), tyto nedostatky odstraňuje. Malé množství materiálu je deponováno při různých (nízkých) teplotách a přímo se pozorují vzniklé vrstvy. Nízké teploty zajistí zmrazení adatomů na povrchu, procesy růstu se zpomalí, což umožňuje děje při růstu vrstvy pozorovat. Hustota vytvořených ostrůvků závisí na schopnosti atomů difundovat při dané teplotě. Z tohoto termálně aktivovaného děje – tedy difuze – je možné vysledovat mechanismus vzniku vrstvy a ze studia teplotní závislosti může být stanovena aktivační energie difuze [2, 4].

3 Metody depozice velmi tenkých vrstev

Existují různé metody, jak epitaxně vytvořit tenkou vrstvu na substrátu nebo na jiné tenké vrstvě. Dělí se na dvě kategorie, chemickou a fyzikální depozici. Jsou to například chemická depozice z plynné fáze (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) patřící mezi metody chemické depozice a jiné techniky jako napařování (*Thermal Evaporation* či *Thermal Deposition* – TD) nebo pulzní laserová depozice (*Pulsed Laser Deposition* – PLD) spadající do kategorie depozic založených na fyzikálním principu. Dvě posledně jmenované techniky byly použity v této práci.

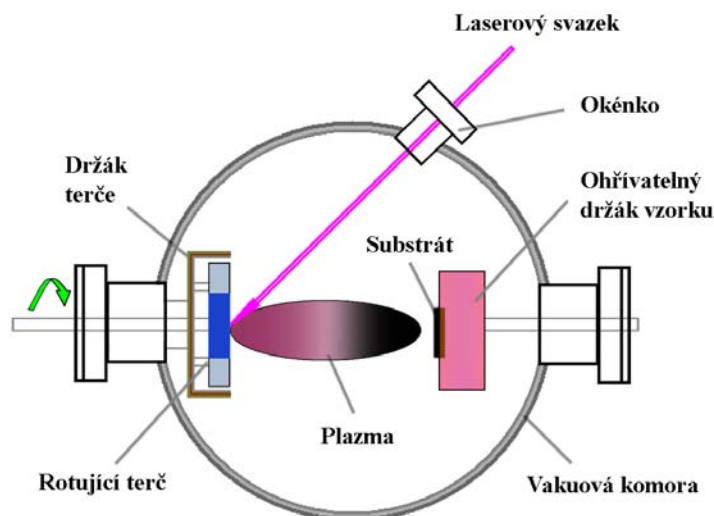
3.1 Pulzní laserová depozice

Pulzní laserová depozice je depoziční technika využívající vysoce energetické laserové pulzy k vypařování materiálu z terče, který je následně deponován na substrát v podobě tenké vrstvy. Důležitou roli zde hraje právě charakter laserového záření. Laser může pracovat v kontinuálním režimu nebo v pulzních režimech s mnohem vyšším výkonem. Tehdy se výstup z laseru mění s časem a umožňuje získat vysoký špičkový výkon za nejkratší možnou dobu. Jedním z těchto pulzních režimů je i režim generace s modulací jakosti rezonátoru neboli režim Q-spínání (*Q-switched*), který se používá k PLD [7]. Pro tuto modulaci, tedy vznik pulzů, se používá závěrka, která zabráňuje světlu projít ven. Otevře se, až nastane maximum inverzní populace, což zajistí velice výkonný a krátký výstupní impuls záření o délce asi 10^{-8} s. Ostatní pulzní režimy se liší délkou a mechanismem vzniku pulzu, je to např. režim volné generace (délka pulzu 10^{-4} s) nebo režim synchronizace módů (10^{-12} s) [8].

Pulzní laserová depozice má mnoho výhod oproti konvenčním depozičním technikám a nabízí vlastnosti nedosažitelné jinými metodami, např. napařováním materiálu. Vrstvy vytvořené pomocí PLD rostou vrstvu po vrstvě a jsou proto hladší než vrstvy vytvořené napařováním. PLD také dovoluje deponovat všechny druhy různých materiálů od oxidů, nitridů a karbidů, přes kovy a polovodiče až po polymery nebo fullereny. To je možné díky stechiometrickému přenosu mezi terčem a substrátem [9]. Jedna z hlavních nevýhod PLD je, že se z materiálu terče mohou tvořit na substrátu kapky [10].

3.1.1 Experimentální uspořádání

Uspořádání pro depozici pulzním laserem je zachyceno na obrázku 3. Terč z požadovaného materiálu a substrát, na který se bude vrstva deponovat, jsou umístěny rovnoběžně v UHV komoře se vzájemnou vzdáleností $2 \div 10$ cm. Pulzující laserový svazek ze zdroje, který je umístěn vně komory, je fokusován na povrch rotujícího terče a laserovou ablací se z něj uvolňují částice. Tyto atomy a ionty jsou pak deponovány na substrát [9].



Obrázek 3: Náčrtek typického experimentálního uspořádání pro pulzní laserovou depozici [11].

3.1.2 Děje probíhající na terči a při depozici

Co se děje během pulzní laserové depozice? Nejdříve laserové světlo excituje elektrony v oblasti blízké povrchu terče a v průběhu několika pikosekund je excitační energie převedena do kmitů atomové mříže. Další procesy, které probíhají na terči během laserové ablace, závisí silně na délce pulzu a intenzitě laseru (při zahřátí kovového terče laserem v kontinuálním režimu je depozice velmi podobná termické depozici, takže žádné zvláštní děje nenastávají). Pulzy mohou být nanosekundové, pikosekundové nebo femtosekundové.

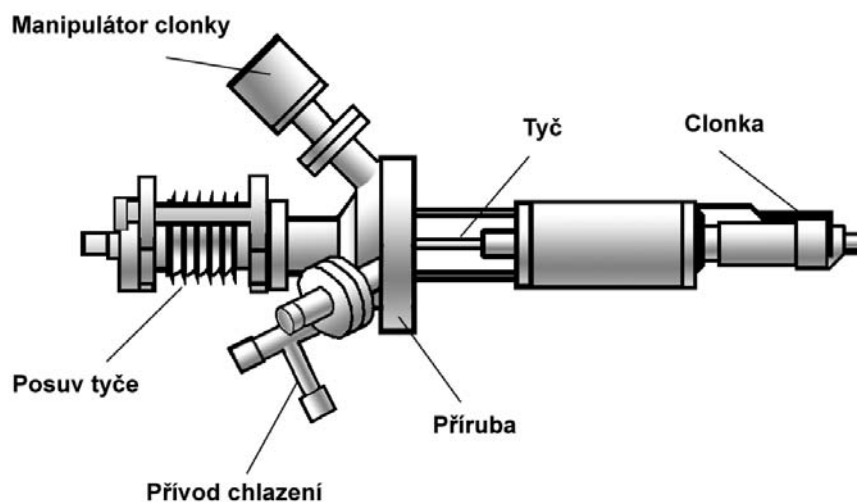
Povrchové děje v nanosekundovém režimu jsou nejvíce probádané. Závisí na osvitu (energie pulzu na plochu), délce trvání pulzu ($2 \div 30$ ns) a druhu materiálu. Při nízkých intenzitách laseru a převážně v izolantech a v polovodičích s širokým zakázaným pásem nastává v povrchové vrstvě excitace elektronu jedním fotonem. Na kovových površích nastává desorpce slabě vázaných částic stejně jako při ohřívání jinými způsoby. Rychlost ablace je typicky pod jednu monovrstvu (*monolayer* – ML) na jeden pulz. Při vyšším osvitu je vypařováno více materiálu (>1 ML/pulz) a vzniká plazma. Plazma chrání povrch před dalším ohříváním laserovým svazkem a rychlost ablace stoupá pomaleji (stává se lineární s osvitem). Energie iontů, které mohou být i vícekrát ionizované, roste s intenzitou laseru a dosahuje hodnot 100 eV i více. Nad prahem ablace nastává emise větších částic a kapek. Při kratším trvání pulzu, např. v případě femtosekundových pulzů, dochází k dočasné separaci primární elektronové excitace v povrchové vrstvě a následného zahřátí mříže, což vede k zajímavým jevům jako je desorpce indukovaná mnohonásobnými elektronovými přechody nebo oxidace CO. Tyto děje však nejsou ještě uspokojivě vysvětleny [10].

Pro depozici ultratenkých vrstev jsou dobré velmi nízké depoziční rychlosti okolo (0,1-1) ML/min. Atomy (ionty) získané z terče mají podobné energie jako atomy získané vypařováním. Naopak při vysokých depozičních rychlostech dosahujících (10-100) ML/min (pro vrstvy tlusté několik stovek nm) mění rychlé atomy z plazmatu značně růst tenké vrstvy. Může docházet k odprašování již vzniklé vrstvy, implantaci atomů do substrátu nebo míchání vrstvy a substrátu, podobně jako při napařování. Na rozdíl od depozice vrstev napařováním či napařováním je PLD charakteristická vysokými depozičními rychlostmi (až do 10^4 ML/s) [10].

3.2 Atomárně svazkové napařování

Napařování je nejběžnější metoda používaná pro depozici tenkých vrstev. Požadovaný materiál je vypařován a jeho plynné částičky dopadají přímo na substrát, kde kondenzují zpět do pevného stavu.

Existuje mnoho různých způsobů, jak vypařit materiál, který má být deponován. Metoda použita v experimentech využívá pro zahřívání materiálu elektronový svazek. Elektrony jsou tepelně emitovány ze žhaveného vlákna a urychlovány v soustředném elektrostatickém poli směrem k anodě kladným potenciálem. Anoda ve tvaru tyče je bombardována elektronovým svazkem a zahřívána, ale pouze lokálně na vrcholku tyče. Když teplota materiálu dostatečně vzroste, částice z tyče, atomy a ionty se začnou vypařovat a pohybovat se směrem k substrátu. Ionty jsou vráceny zpět přídatným potenciálem, který je větší než urychlující napětí na tyči. Atomy mohou projít a být deponovány na povrch substrátu. Aby se zamezilo odpařování nečistot, je okolí tyče chlazeno např. tekutým dusíkem.



Obrázek 4: Návrh efuzní cely používané pro atomárně svazkové napařování [12].

4 Dvojdimenzionální krystaly

Předchozí kapitoly byly věnovány růstu vrstev homo- či heteroepitaxí. Pro vytváření kvalitní tenké vrstvy či dokonce monovrstvy je epitaxní růst nezbytný. Existují ovšem jisté materiály nebo lépe řečeno některé jejich formy, u nichž vytvořit monovrstvu epitaxním růstem je velmi obtížné. Jedná se o vrstevnaté struktury se silnými vazbami v rovině, ale slabými van der Waalsovými silami mezi těmito rovinami. Mnohé pokusy o syntézu jejich jednoatomárních vrstev byly většinou neúspěšné, končily vrstvou se zcela jiným krystalovým uspořádáním [13].

S novým přístupem k tvorbě těchto jednoatomových vrstev přišla v roce 2004 skupina fyziků vedená André Geimem a Kostyou Novoselovem z University v Manchesteru ve Velké Británii. Pomocí mikromechanického štěpení se jim podařilo separovat jednotlivé atomární roviny a vytvořit tak dvojdimenzionální 2D krystaly. Tímto způsobem oddělili jednoatomární vrstvy nitridu bóru (BN), některých sloučenin se dvěma chalkogenidy (MoS_2 , NbSe_2), komplexotvorných oxidů ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$) a grafitu [14]. Dále se budeme zabývat tím nejjednodušším z uvedených krystalů z hlediska složení, ale velmi zajímavým co do vlastností. Je jím grafit, protože se skládá z jediného prvku, uhlíku.

4.1 Uhlík

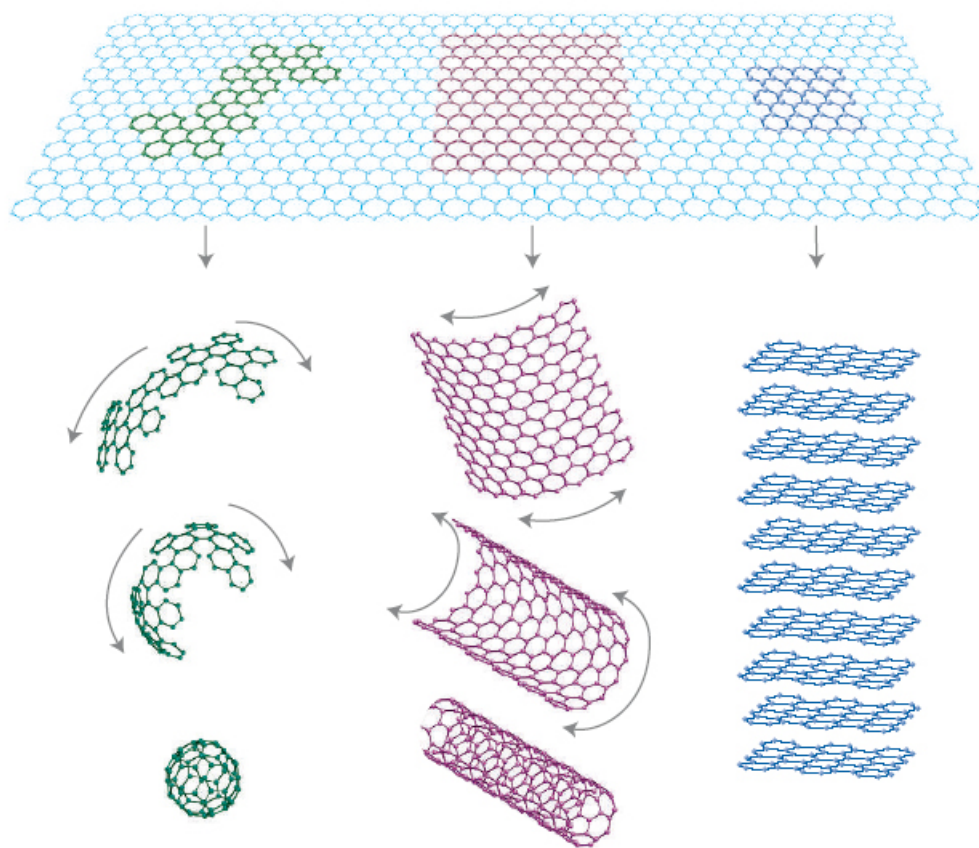
Uhlík je jedním z nejdůležitějších prvků na Zemi, tvoří základ organických sloučenin, které mohou být velice rozmanité a komplikované a které tvoří podstatu všech živých organismů. Z anorganických sloučenin je třeba zmínit oxid uhličitý, oxid uhelnatý, uhličitany nebo karbidy. Uhlík patří do IV. skupiny, má v jádře šest protonů a šest neutronů a v elektronovém obalu šest elektronů.

4.1.1 Krystalické modifikace uhlíku

Čistý uhlík je schopen tvořit velké množství různých krystalických fází, které se liší vazebným uspořádáním. Tato vlastnost se nazývá alotropie. Některé alotropy uhlíku jsou známy odpradáвна, některé byly objeveny nebo uměle připraveny teprve nedávno.

Mezi ty tradiční patří grafit a diamant. Grafit je tvořen soustavou rovnoběžných rovin spojených slabými van der Waalsovými silami, v nichž je uhlík uspořádán do hexagonální mřížky. Je elektricky vodivý a využívá se jako tuha na psaní nebo mazivo. Krystalovou strukturu diamantu tvoří kubická plošně centrovaná mřížka s dvouatomovou bází. Je to nejtvrďší přírodní látka. Diamant je elektricky nevodivý, odolný vůči kyselinám a má vysoký index lomu. Využívá se ve šperkařství a pro svou tvrdost jako řezný nástroj.

Před 10 až 20 lety byly objeveny fullereny a uhlíkové nanotrubičky. Jejich tvar můžeme získat z jedné grafitové vrstvy stočením do tvaru koule v případě fullerenu nebo srolováním do úzké trubice pro získání uhlíkové nanotrubičky. Fullereny se skládají ze sudého počtu uhlíků (od 20 výše) navázaných do vrcholů pěti a šestiúhelníků. Zatím nejstabilnější a nejvíce využívaný fullerén je fullerén C₆₀ s poloměrem 0,8 nm. Fullereny s vyšším počtem uhlíkových atomů (např. 80 a 82) mohou mít ve své dutině umístěn atom či několik atomů kovu, mluvíme pak o metallofullerenech. Uhlíkové nanotrubičky mohou být v porovnání ke svému malému průměru velice dlouhé. Podle počtu rovin tvořících nanotrubičku máme jednostěnné nebo mnohostěnné nanotrubičky.



Obrázek 5: Graphen (2D) jako základ pro uhlíkové alotropy v ostatních rozměrech: vlevo fullerén (0D), uprostřed nanotrubička (1D) a vpravo grafit (3D) [15].

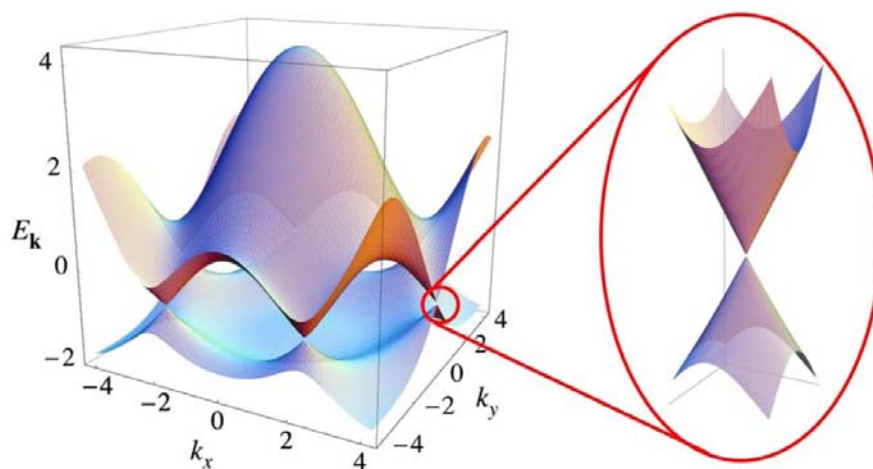
Podle počtu rozměrů, ve kterých se krystal rozkládá, můžeme tyto nejznámější alotropy uhlíku rozdělit na trojdimenzionální 3D struktury – grafit a diamant, jednodimenzionální 1D krystaly – těm odpovídají uhlíkové nanotrubičky, a 0D, "bezrozměrné" fullereny (obr. 5). Očividně scházela až donedávna dvojrozměrná 2D forma uhlíku a předpokládalo se, že kvůli své nestabilitě ani existovat nemůže. Byla

považována za jakýsi ”akademický” materiál, který sice není možné připravit, je však paradoxně teoreticky nejlépe prozkoumán, protože se z něj vychází při výpočtech a charakterizaci vlastností mnoha jiných alotropů uhlíku [15, 13]. Tato 2D forma se, jak již bylo řečeno, nyní získává z grafitu jako jeho jednoatomární vrstva a je pojmenována graphen.

4.2 Graphen – definice

Definujme si podrobněji, co přesně rozumíme pod pojmem dvojrozměrný 2D krystal. Je zřejmé, že samostatná jedna atomová vrstva je 2D krystal, zatímco 100 vrstev pohromadě může být považováno za tenkou vrstvu 3D materiálu. Otázkou je, z kolika atomárních vrstev složený krystal může být ještě považován za trojdimenzionální, kam položit hranici mezi 2D a 3D strukturou. Pro graphen je situace vyřešena pomocí jeho elektronové struktury, která se vyvíjí s počtem vrstev. Jednoatomární vrstva a také dvojvrstva graphenu má jednoduché elektronové spektrum, chová se jako polovodič s nulovým zakázaným pásem (obr. 6). Se třemi a více atomovými vrstvami se elektronové spektrum komplikuje, valenční a vodivostní pásy se začnou více překrývat. V důsledku tohoto chování můžeme rozdělit tyto látky na tři různé typy dvojrozměrných krystalů (”graphenů”) [15]:

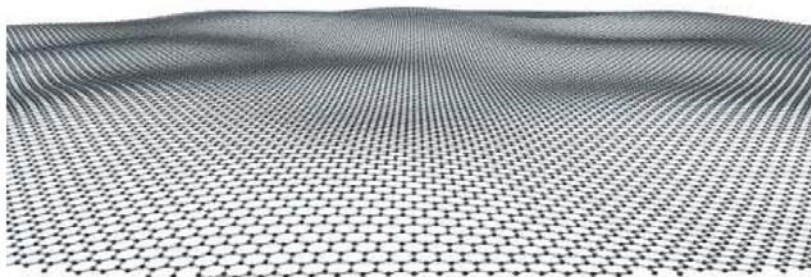
- jednovrstvý graphen,
- dvojvrstvý graphen,
- graphen o několika vrstvách (3 až 10 vrstev).



Obrázek 6: Energiové pásy graphenové mřížky se šestičetnou symetrií [16].

4.3 Stabilita graphenu

Podle teorie Landaua a Peierlse dvojdimenzionální krystaly nemohou existovat, protože by byly termodynamicky nestabilní. Tepelné kolísání ve velmi tenkých 2D vrstvách by vedlo k takovému posunutí atomů, které by bylo srovnatelné s meziatomárními vzdálenostmi při jakékoli teplotě. Tato myšlenka byla dále rozvedena a podpořena experimenty. Bylo zjištěno, že teplota tání tenké vrstvy se rychle snižuje s klesající tloušťkou a vrstva se tak již při tloušťce desítek atomových vrstev stává nestabilní a rozpadá se do ostrůvků. Z tohoto důvodu byly atomární monovrstvy dosud známé jen jako nedílná součást větších 3D struktur obvykle narostlá na povrchu monokrystalu s odpovídajícími krystalovými mřížemi [15]. S experimentálním objevem graphenu v roce 2004 přišlo veliké překvapení. Tento krystal a jemu podobné mohou existovat i na povrchu nekrystalického substrátu, v kapalině nebo jako zavěšené membrány. Jsou nepřetržité a mají vysokou krystalovou kvalitu. Existence těchto materiálů však může být obhájena i ve světle výše popsané teorie. Získané krystaly mohou být v metastabilním stavu, protože jsou extrahovány z 3D materiálu, a jejich malá velikost (<1 mm) a silné meziatomární vazby zajistí, že tepelné fluktuace nemohou vést k vytváření dislokací nebo krystalových defektů dokonce ani při zvýšené teplotě. Navíc se 2D krystaly stanou stabilní jemným stlačením ve třetí dimenzi, což vede sice k zisku elastické energie, ale také k potlačení tepelného chvění a může to minimalizovat celkovou volnou energii. Projevuje se to jakýmsi drobným zvlněním povrchu (obr. 7), které dosahuje 1 nm ve směru kolmém na rovinu krystalu [17].



Obrázek 7: Zvlnění graphenu patrně způsobující jeho stabilitu [17].

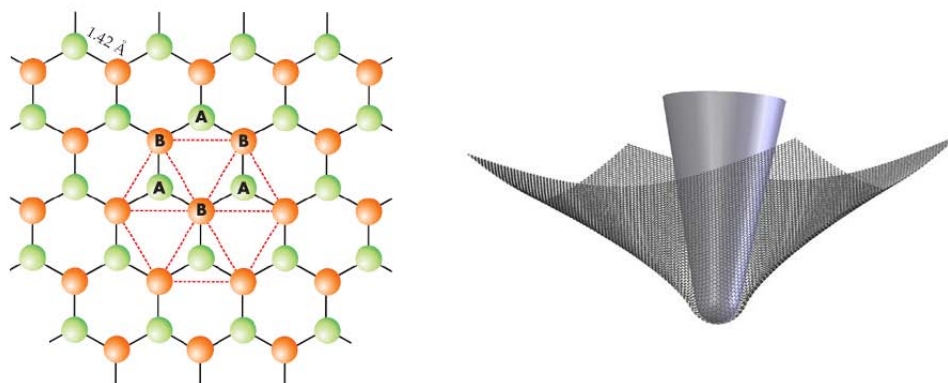
4.4 Vlastnosti graphenu

Výjimečnost graphenu ukazují jeho mechanické vlastnosti spolu s pásovou strukturou, od které se odvíjí spousta zajímavých jevů, ať už se jedná o vodivost, vysokou absorpci světla či velkou citlivost graphenu na vnější magnetické pole. Tyto vlastnosti jsou dány především sp^2 konfigurací valenčních elektronů. Orbitaly s a p ležící v rovině krystalu vedou k velmi silné kovalentní vazbě a mechanické pevnosti

(část 4.4.1). Naproti tomu orbital p orientovaný kolmo k rovině graphenu vede ke vzniku π pásů, které ovlivňují jeho elektronové vlastnosti (část 4.4.2) [18].

4.4.1 Kvalita krystalu

Jednou z věcí, které dělají graphen výjimečným materiálem, je jeho vysoká kvalita. Ta je dána čistotou uhlíku a vysokou uspořádaností mřížky, ve které prakticky nejsou žádné defekty. Perfektní uspořádanost krystalu je nejspíš dána silnými, vysoce pružnými meziatomárními vazbami. Ty vytvářejí látku údajně tvrdší než diamant, ale ještě dovolují rovinám se ohnout, když působí mechanická síla [19]. V roce 2008 byla měřena jeho pevnost na Columbijské univerzitě diamantovým AFM hrotem (obr. 8) a bylo zjištěno, že je to nejsilnější materiál, který kdy byl testován. Naměřená data odpovídají Youngově modulu pružnosti $E = 1$ TPa a strukturální pevnosti $\sigma_{int} = 130$ GPa [20]. Další skupina vědců z experimentů s graphenovými membránami vypočítala, že může podpírat látky milionkrát překonávající jeho vlastní váhu [21].



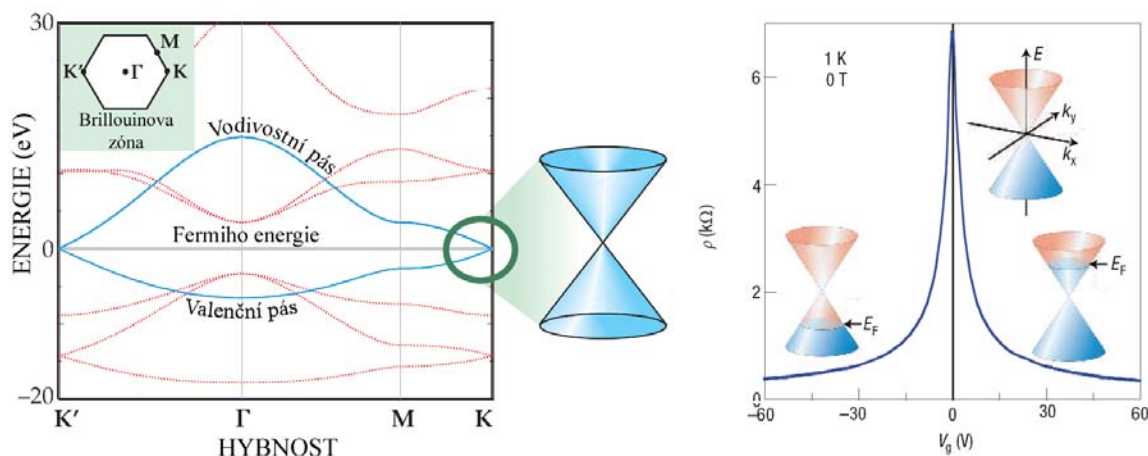
Obrázek 8: Mřížka graphenu [22] a zkouška pevnosti diamantovým hrotem [20].

Nepřítomnost defektů způsobuje velkou elektrickou vodivost graphenu, kdy elektrony mohou "cestovat", aniž by byly rozptýleny nedokonalostmi mřížky. Srážek s okolními uhlíkovými atomy je také relativně málo i při pokojové teplotě. Střední volná dráha elektronu v graphenu dosahuje až $0,3 \mu\text{m}$ při pokojové teplotě [15], nastává tzv. balistický neboli bezsrážkový transport. Srovnáme-li graphen s křemíkem z hlediska pohyblivosti nosičů náboje μ , která vynásobena nábojem a koncentrací nosičů náboje dává elektrickou vodivost, můžeme vidět, že v graphenu může být až stonásobně vyšší. Maximální pohyblivost elektronů v dopovaném Si je $\mu_{\text{Si}} = 0,14 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, kdežto v graphenu může být až $\mu_{\text{graphen}} = 10 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [15]. Tyto hodnoty⁴ platí pro pokojovou teplotu 300 K.

⁴Ve strukturách s dvojdimenzionálním elektronovým plynem 2DEG dosahuje pohyblivost elektronů $29\text{--}90 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ovšem pouze při teplotách blízkých absolutní nule (300 mK) [23].

4.4.2 Elektrony v graphenu

Pásová struktura graphenu (pouze jednovrstvého) má svůj původ v p orbitalu kolmém na rovinu krystalu. Na obrázku 6 výše jsou zobrazeny dva π pásy, valenční a vodivostní, které se navzájem dotýkají v bodech K a K' v rozích Brillouinovy zóny (v řezu jsou tyto pásy nakresleny na obr. 9). Podíváme-li se na pásovou strukturu v jednom z těchto bodů, zjistíme, že v těchto místech mají pásy kuželovitý tvar a charakter polovodiče s nulovým pásem zakázaných energií (dotýkají se). Nosiče náboje lze v této oblasti považovat za volné částice, jejichž energie závisí lineárně na hybnosti, a jejichž vlastnosti téměř dokonale imitují relativistické částice s nulovou klidovou hmotností. Na rozdíl od fotonu však mají náboj, mohou být tedy ovlivňovány elektrickým a magnetickým polem, a pohybují se konstantní rychlostí $c = 10^6 \text{ ms}^{-1}$, tedy asi jen $300\times$ pomaleji než fotony ve vakuu. Nejedná se tedy o relativistické částice v pravém slova smyslu, ovšem pro jistou podobnost jsou použitelné k vysvětlení některých jevů, se kterými se jinak můžeme setkat jen ve fyzice vysokých energií. Pro tyto elektrony je používán název Diracovy fermiony [18]. Graphenová dvojvrstva má sice také charakter polovodiče s nulovým zakázaným pásem, ale částice mají dobře definovanou hmotnost.



Obrázek 9: Pásová struktura graphenu – valenční a vodivostní pás v oblasti Brillouinovy zóny [22] a posun Fermiho meze, který je způsoben přiloženým napětím a zajišťuje děrovou nebo elektronovou vodivost. Při nulovém napětí je odpor největší [15].

Pouhým přiložením napětí lze v graphenu měnit typ vodivosti, kdy se Fermiho mez posune nad nebo pod dotyk kuželů a získáme elektronovou nebo děrovou vodivost (obr. 9). Elektronová vzniká po přidání kladného, děrová po přidání záporného napětí. Nejmenší vodivost je v tzv. Diracově bodu (v místě dotyku kuželů). V magnetickém poli byl pozorován výskyt kvantového Hallova jevu při pokojové teplotě, zatímco v kterémkoliv ze známých materiálů tento jev vymizí při teplotách několik desítek Kelvinů [18].

4.5 Výroba graphenu

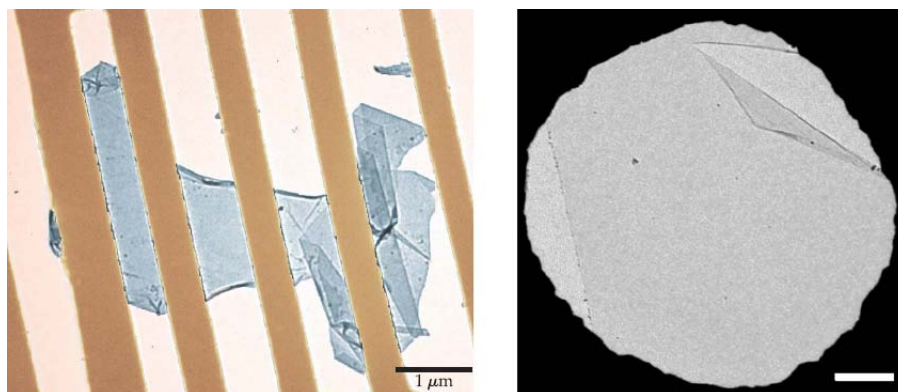
Vyrobít graphen se dlouho nedařilo a podporovalo to teorii, podle níž existovat nemůže. Tyto pokusy zahrnovaly metody používané pro růst nanotubic, ale nepřinesly výsledek, vznikaly krystaly s tloušťkou větší než 100 vrstev. Velká pozornost byla zaměřena na chemické odlupování, ale obvykle vznikal nový 3D materiál, kde vrstvy grafitu byly od sebe pouze odděleny jinými atomy či molekulami, které byly umístěny mezi grafitové roviny. Pokud šlo o velké molekuly, mohlo být oddělení rovin dostatečné na to, aby byly považovány za izolované graphenové vrstvy nad sebou. Ve snaze osamostatnit je chemickou cestou však vznikala jen jakási směs chaoticky naskládaných a srolovaných graphenových vrstev s nekontrolovatelným charakterem. Epitaxní metody, obvykle používané pro výrobu tenkých vrstev, dříve nebyly moc úspěšné. Při depozici uhlovodíků z plynné fáze či termálním rozkladu SiC vznikaly tenké vrstvy, které většinou neměly strukturu graphenu, ale když se podařilo vytvořit jedno nebo vícevrstvý graphen, pak se jednalo pouze o nesouvislou vrstvu [15].

4.5.1 Objev graphenu a jeho výroba v současnosti

V roce 2004 přišla skupina vědců z univerzity v Manchesteru vedená André Geimem a Kostyou Novoselovem s novým přístupem k vytváření 2D vrstev. Využili mikromechanického štěpení k získání jednotlivých vrstev a vyvinuli jednoduchou technologii, jak toho docílit. Grafitem přejížděli po povrchu vzorku, vrstvy grafitu se odlupovaly a ulpívaly na vzorku. Mělo to podobný efekt jako psaní tužkou po papíře nebo křídou na tabuli; tato metoda je označována jako *"Drawing method"*. Další podobnou metodou je odlupování vrstvičky grafitu pomocí lepicí pásky, tzv. metoda *"Scotch tape"*. Grafit se díky ní pěkně rozvrství a teprve pak přiloží na vzorek. Tyto jednoduché metody jsou velmi úspěšné a jsou používány ve většině laboratoří zabývajících se graphenem. Lze jimi vyrobit graphen o velikosti několika desítek až stovek mikrometrů.

Nedávno (v roce 2006) byly u graphenové vrstvy získané na SiC epitaxním růstem odhaleny vlastnosti spojené s vysokou pohyblivostí náboje, což ukazuje na její celistvý charakter [24]. Epitaxní metody růstu vrstev jsou pravděpodobně jedinou cestou, jak vyrobit graphen ve větším množství, aby byl použitelný pro elektronické aplikace. I když tedy ještě nejsou tyto metody úplně zvládnuté, lze očekávat další vývoj tímto směrem.

Další oblastí zájmu jsou pokusy o získání volně stojícího graphenu – graphenových membrán (obr. 10). Graphen nanesený na povrch Si a SiO₂ způsobem zmíněným výše může být osamostatněn buď odleptáním substrátu zespodu graphenu a podepřením zlatou mřížkou, přenesením na amorfni uhlík, anebo rozštípnutím substrátu v naleptané rýze. Takto se však získávaly membrány pouze o velikosti $0,1 \div 1 \mu\text{m}$. Větší membrány, které mají až $100 \mu\text{m}$, byla skupina Bootha



Obrázek 10: Ukázka graphenových membrán – membrána získaná odleptáním substrátu (vlevo) a metodou lift-off (vpravo) [22, 21].

a kol. schopna vytvořit díky metodě lift-off [21]. Graphen byl nanesen na substrát z PMMA a pokryt dvojitou vrstvou fotorezistu. Po fotolitografickém přenesení vzoru na něj a pokrytí povrchu zlatem, jsou oblasti se zbývajícím dříve neodstraněným rezistem odhaleny – na těchto místech zůstává graphen bez zlatého povlaku. Stejným postupem se nanese tlustá vrstva mědi a nakonec se odleptá PMMA zespodu graphenu. Zůstane graphenová membrána uchycená v měděném držáku.

4.6 Zobrazení graphenu

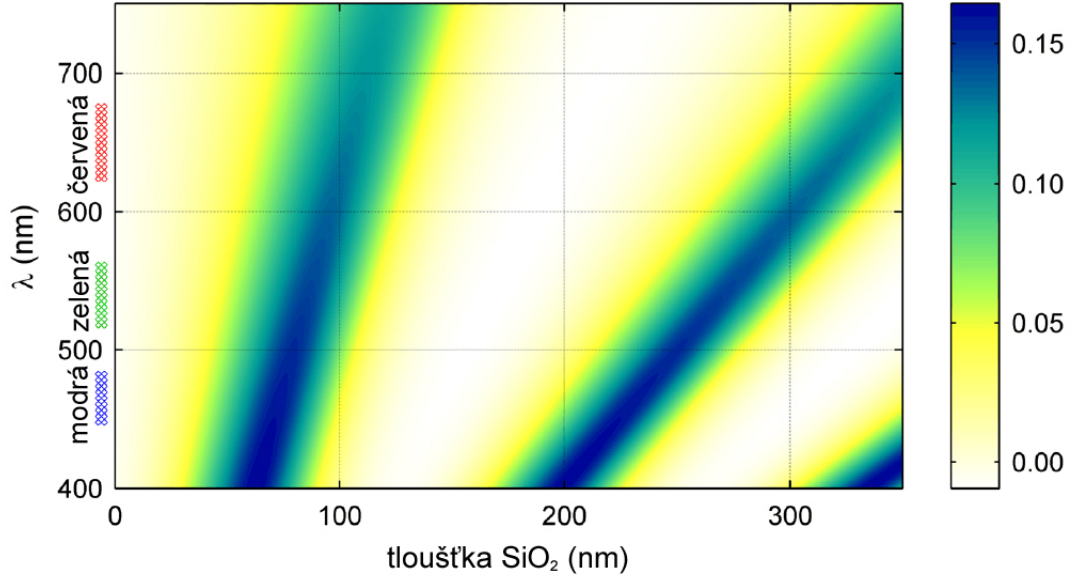
Šupinky grafitu, které jsou odloupnuty a nanесeny na substrát, mají různé tloušťky. Našli bychom mezi nimi jak hrubé vrstvy grafitu tak i graphenové monovrstvy a samozřejmě všechny tloušťky mezi těmito extrémy. Abychom mohli graphen, který je na povrchu vzorku v obrovské menšině, najít a identifikovat ho mezi ostatními šupinkami grafitu, je nutné jej zviditelnit.

4.6.1 Optická mikroskopie

Graphen je možné vidět opticky ve viditelném světle, pokud ho nanесeme na speciálně upravený substrát. To je obrovská výhoda, protože díky optické mikroskopii je možné rychle přehlédnout celou plochu vzorku. Při hledání monovrstvy mezi ostatními šupinkami je možno orientovat se podle barvy, avšak její odstín a úspěšnost tohoto hledání se mohou lišit laboratoř od laboratoře (záleží na objektivu a použité kameře). Jedná se tak pouze o odhad, který je třeba doplnit atomární silovou mikroskopií AFM, Ramanovou spektroskopií nebo reflektometrií, přesto je tento prvotní krok nepostradatelný pro další zkoumání.

Vrstvy graphenu jsou kvůli zviditelnění obvykle nanášeny na multivrstvu Si/SiO₂ s tloušťkou SiO₂ 300 nm. Při této tloušťce vzniká dobrý kontrast právě pro zobrazení graphenu bílým světlem. V současné době je již dokázáno, že použít se mohou i jiné (v podstatě jakékoli) tloušťky, osvětlené příslušnou vlnovou délkou,

nebo dokonce jiné tenké vrstvy jako Si_3N_4 a PMMA. Záleží totiž na optické dráze, kterou světelný paprsek urazí (tloušťce podložní vrstvy) a vlnové délce světla. Na následujícím grafu (obr. 11) je znázorněno rozložení kontrastu pro graphen na vrstvách SiO_2 různých tloušťek v různých vlnových délkách.



Obrázek 11: Rozložení kontrastu při zobrazení graphenu, který je nanesen na vrstvy SiO_2 o různých tloušťkách a osvětlen různou vlnovou délkou [25]. Kontrast je vypočten z rovnice 6.

Tato závislost byla nalezena pomocí modelu, který vychází z Fresnelových vztahů pro odraz světla na rozhraní. Uvažujme světlo dopadající ze vzduchu (index lomu $n_0 = 1$) na trojvrstvou strukturu skládající se z graphenu, SiO_2 a Si (obr. 12). Předpokládáme, že vrstva Si je polonekonečná a že je charakterizována komplexním indexem lomu, který závisí na vlnové délce, $\hat{n}_3(\lambda)$. Například vlnové délce 400 nm odpovídá index lomu $\hat{n}_3(400 \text{ nm}) \approx 5,6 - 0,4i$. Vrstva SiO_2 může být popsána tloušťkou d_2 a jiným indexem lomu závislejícím na vlnové délce $n_2(\lambda)$, tentokrát však pouze s reálnou částí (např.: $n_2(400 \text{ nm}) \approx 1,47$). Tloušťka jednovrstvého graphenu je rovna prodloužení p orbitalů z roviny, tedy $d_1 = 0,34 \text{ nm}$. Jeho index lomu je komplexní a závislý na vlnové délce, $\hat{n}_1(\lambda)$. Pro zjednodušení výpočtu byl nahrazen indexem lomu objemového grafitu a navíc volen jako nezávislý na vlnové délce, $\hat{n}_1 \approx 2,6 - 1,3i$, protože při jeho použití byla prokázána dobrá shoda s experimenty. Intenzita odraženého světla může být popsána následovně [25]:

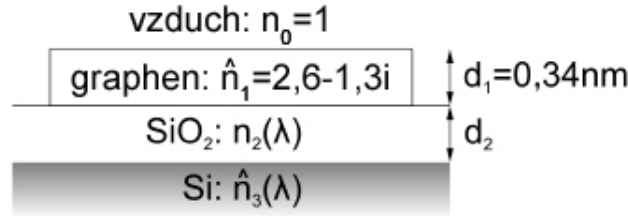
$$I(\hat{n}_1) = \left| \left(\hat{r}_1 e^{i(\hat{\Phi}_1 + \Phi_2)} + \hat{r}_2 e^{-i(\hat{\Phi}_1 - \Phi_2)} + \hat{r}_3 e^{-i(\hat{\Phi}_1 + \Phi_2)} + \hat{r}_1 \hat{r}_2 \hat{r}_3 e^{i(\hat{\Phi}_1 - \Phi_2)} \right) \times \left(e^{i(\hat{\Phi}_1 + \Phi_2)} + \hat{r}_1 \hat{r}_2 e^{-i(\hat{\Phi}_1 - \Phi_2)} + \hat{r}_1 \hat{r}_3 e^{-i(\hat{\Phi}_1 + \Phi_2)} + \hat{r}_2 \hat{r}_3 e^{i(\hat{\Phi}_1 - \Phi_2)} \right)^{-1} \right|^2, (4)$$

kde

$$\hat{r}_1 = \frac{n_0 - \hat{n}_1}{n_0 + \hat{n}_1}, \quad \hat{r}_2 = \frac{\hat{n}_1 - n_2}{\hat{n}_1 + n_2}, \quad \hat{r}_3 = \frac{n_2 - \hat{n}_3}{n_2 + \hat{n}_3} \quad (5)$$

jsou relativní indexy lomu. $\hat{\Phi}_1 = 2\pi\hat{n}_1 d_1/\lambda$ a $\Phi_2 = 2\pi n_2 d_2/\lambda$ jsou posuny fáze způsobené změnou optické dráhy. Změna relativní odrazivosti (kontrast) je pak definována jako relativní intenzita odraženého světla s graphenem na povrchu ($\hat{n}_1 \neq 1$) a bez něj ($\hat{n}_1 = n_0 = 1$):

$$C = \frac{I(\hat{n}_1 = 1) - I(\hat{n}_1 \neq 1)}{I(\hat{n}_1 = 1)}. \quad (6)$$



Obrázek 12: Multivrstva skládající se z graphenu, SiO₂ a Si. Jsou zde vyznačeny příslušné indexy lomu a tloušťky vrstev [25].

Tato teorie vylepšuje a zpřesňuje metody hledání graphenu na substrátu. Kromě tloušťky vrstvy SiO₂ pod 30 nm a okolo 150 nm jsou použitelné takřka všechny tloušťky, které spolu s vhodně vybranými filtry umožňují zviditelnit graphen. Pro zelené světlo, na které jsou naše oči nejcitlivější, stejně jako pro nefiltrované bílé světlo nastává největší kontrast graphenu na 280 nm nebo 90 nm silné oxidové vrstvě. Z experimentů vyplývá, že není tak velký jako modelem předpovězená hodnota, což může být způsobeno odchylkami z přímého dopadu světla a také odlišností indexu lomu graphenu od grafitu.

4.6.2 Ramanova spektroskopie

Rozpoznat graphen na substrátu je možné také pomocí Ramanovy spektroskopie. Tato metoda umožňuje odlišit od sebe graphen jedno a několika vrstvý a je tedy nástrojem, který dokáže potvrdit či vyvrátit existenci graphenu.

Ramanův rozptyl je jev vznikající při interakci mezi fotony dopadajícího světla s vibračními a rotačními stavy atomů nebo molekul, v pevné látce pak s kmity krystalové mřížky (tomuto případu se budeme věnovat). Monochromatické záření, které dopadá na materiál, může být rozptýleno pružně či nepružně. Při nepružném rozptylu vzniká foton, který se liší od dopadajícího fotonu o jisté kvantum energie. Pokud dopadající foton interaguje s krystalovou mříží, může se část jeho energie spotřebovat na vznik fononu a foton se pak vyzáří s energií nižší, tedy s delší vlnovou délkou. Tomuto procesu se říká Stokesův rozptyl. Anti-Stokesův rozptyl je proces opačný: dopadající foton interaguje s fononem v látce, který svou energii předá rozptýlenému fotonu. Je-li tedy energie dopadajících fotonů rovna

$$E_i = \hbar\omega_i, \quad (7)$$

pak záření rozptýlené má energii fotonů rovnou

$$E_f = \hbar\omega_f = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega, \quad (8)$$

kde Ω je frekvence fononu a znaménko "–" platí pro Stokesův a "+" pro Anti-Stokesův rozptyl. Rozptýlené světlo se při detekci rozloží na jednotlivé vlnové délky a získává se spektrum, které má na jistých frekvencích jasný nárůst intenzity. Projev se v něm pouze ty pásy, které odpovídají energiím vzniklých či zaniklých fononů a násobkům či kombinacím těchto energií. Jednotlivé pásy ve spektru se označují jako Ramanovy linie. Jejich poloha informuje o druhu vázaných atomů a o vazbách v mřížce, poměrná intenzita těchto linií je přímo úměrná koncentraci dané složky ve vzorku. Prakticky se měří pouze polovina spektra, která je v oblasti Stokesova rozptylu. Anti-Stokesova část spektra je stejná, ale méně intenzivní. Za předpokladu, že je ustavena tepelná rovnováha, je možno vyjádřit poměr intenzit Anti-Stokesovy a Stokesovy spektrální čáry jako [26]

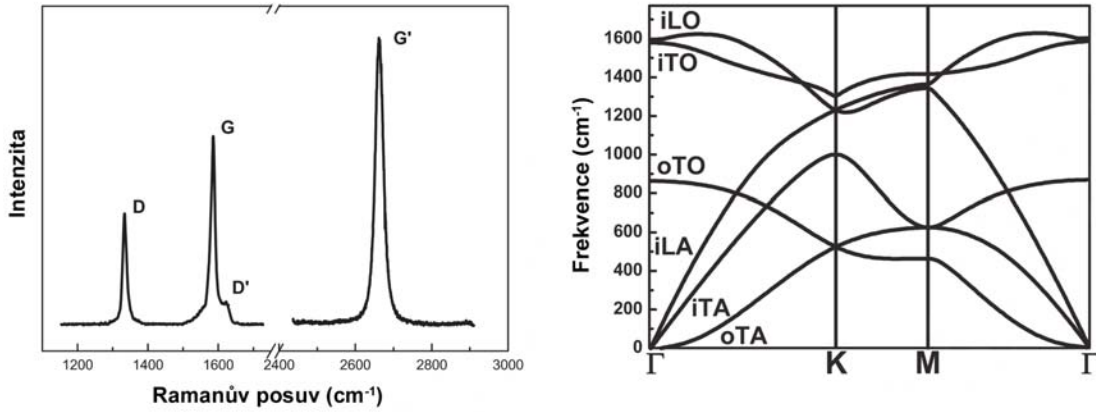
$$\frac{I_A}{I_S} = e^{-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}}. \quad (9)$$

Pokud $T \rightarrow 0$ intenzita Anti-Stokesovy spektrální čáry vymizí. Je to dáno tím, že při teplotách blízkých absolutní nule je počet fononů velmi malý a tedy pravděpodobnost jejich zániku je mizivá.

4.6.3 Ramanovo spektrum graphenu

Stejně jako každá látka má i graphen svůj otisk v Ramanově spektru v podobě charakteristických linií (obr. 13). Nejvíce nápadný je tzv. G pás objevující se na frekvenci 1582 cm^{-1} (běžný pro grafit) a G' pás o frekvenci 2700 cm^{-1} při excitační energii laseru 2,41 eV. V případě narušené krystalové struktury vzorku nebo na hraně graphenu můžeme vidět neuspořádaností indukovaný D pás s hodnotou okolo

poloviny frekvence G' pásu, tedy asi 1350 cm^{-1} . Na frekvenci okolo 1620 cm^{-1} je tzv. D' pás, který "má na svědomí" jiná slabá neuspořádanost [27].

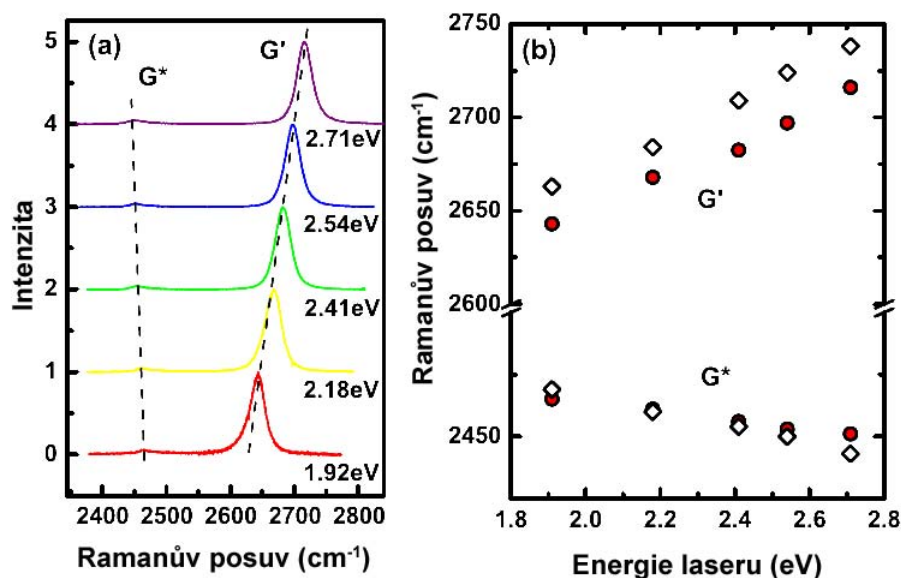


Obrázek 13: Ramanovo spektrum na hranici graphenu ukazující hlavní Ramanovy linie D , G a G' pásy získané laserem s excitační energií $2,41\text{ eV}$ (vlevo). Fononová disperze ukazující šest fononových větví graphenu (vpravo) [27].

Na pozadí vzniku těchto pásů stojí fononová disperze graphenu. Protože grafen má dva bázevé atomy ve své primitivní buňce, jeho fononové spektrum má 6 větví (obr. 13), tři akustické (značené v obrázku A) a tři optické (O). Kmitů atomů pro jednu optickou a jednu akustickou větev označené jako (o) mají orientaci kolmou k grafenové rovině (z angl. *out of plane*), pro dvě optické a dvě akustické jsou vibrace orientovány v rovině (i, z angl. *in plane*). Dále je směr kmitů dělen vzhledem ke směru nejbližších uhlíkových atomů na longitudiální (L) nebo transversální (T) podle toho, jestli jsou k němu rovnoběžné či kolmé. G pás je spojován s dvakrát degenerovaným fononovým modelem (iTO a iLO) ve středu Brillouinovy zóny. Je to jediný pás vzniklý z normálního Ramanova rozptylu prvního řádu. G' a D pásy pocházejí z procesu druhého řádu, zahrnující dva iTO fonony blízko bodu K pro G' a jeden iTO fonon a jeden defekt v případě D pásu. Ačkoli je hodnota frekvence G' pásu dvojnásobek frekvence D pásu, nemá s defekty nic společného.

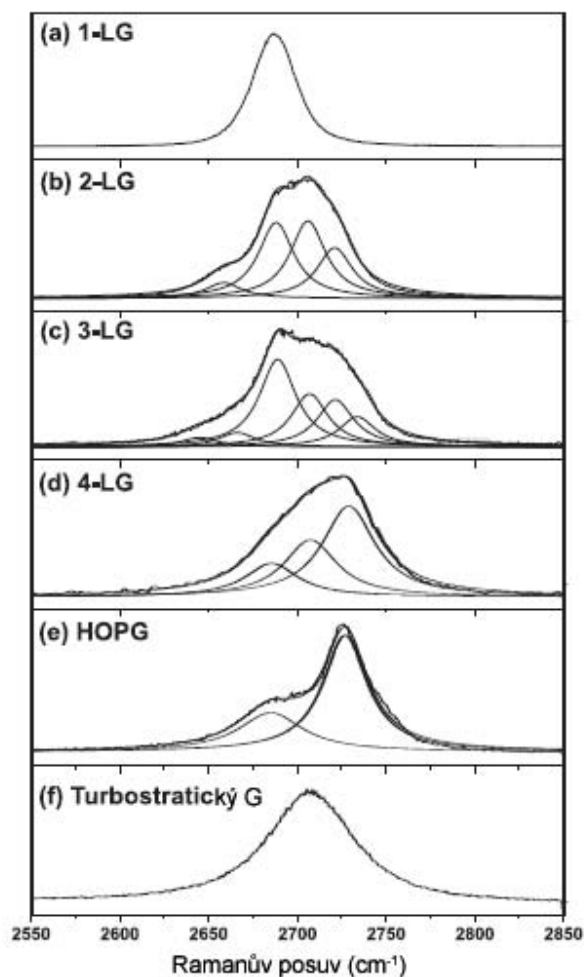
Frekvence pásů D a G' v Ramanově spektru jsou funkcí energie dopadajícího laserového záření. Frekvence D pásu se lineárně posouvá směrem k vyšším hodnotám při rostoucí energii laseru, směrnice $\partial\omega_D/\partial E_{\text{laser}}$ je asi $50\text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$. Posun frekvence u G' pásu $\partial\omega_{G'}/\partial E_{\text{laser}}$ je asi dvakrát větší než u D pásu, pohybuje se okolo $100\text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$ [27]. Experimenty provedené Parkem a kol. [28] na jedno- až trojvrstevném graphenu ukázaly přibližně stejný posuv frekvence G' pásu, asi $92\text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$. Na obrázku 14 jsou ukázány Ramanovy linie jednovrstvého graphenu pro pásy G' a G^* pro různé excitační energie laseru (G^* reprezentuje velice slabý pás vyskytující se na hodnotě 2450 cm^{-1} , který mají na svědomí iTO a iLA

fonony). Toto disperzní chování pásu D , G' i G^* je podle Malarda a kol. [27] dáno dvojnásobným rezonančním Ramanovým rozptylem (*double resonance Raman process*).



Obrázek 14: Posun frekvencí pásu G' a G^* se změnou energie laseru pro jednovrstvý graphen (vlevo). Závislost $\omega_{G'}$ a ω_{G^*} na E_{laser} pro graphen (kroužky) a pro turbostratický grafit – grafit s netypickým uspořádáním rovin (kosočtverce) (vpravo) [28].

Podle tvaru, polohy a šíře G' pásu v Ramanově spektru je možné zjistit počet vrstev ve vzorku graphenu. Podle Malarda a kol. [27] se G' pás jedné monovrstvy graphenu shoduje s tvarem Lorentzovského píku o šířce v polovině výšky (*full width at half maximum* – FWHM) $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ (při energii laseru 2,41 eV). Pozoruhodná je velká intenzita G' pásu v porovnání s G pásem (viz obr. 13); ta může být vysvětlena trojnásobným rezonančním Ramanovým rozptylem (*triple resonance Raman process*). U graphenové dvojvrstvy se elektronové i fononové pásy rozštěpí do dvou částí a probíhají zde čtyři různé rozptylové procesy. Díky těmto čtyřem procesům se pak spektrum G' pásu nafituje pomocí čtyř Lorentzovských křivek (každá s FWHM o $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$). U tří vrstev graphenu již probíhá celkem patnáct různých rozptylových procesů. Ke správnému identifikování trojvrstvého graphenu by se měl G' pás modelovat vzhledem ke všem těmto 15 přechodům stejným počtem křivek, avšak tyto procesy jsou energiově velmi blízko sebe, stačí proto jejich menší počet. Experimentálně bylo zjištěno, že minimální počet píků nezbytných k nafitování pásu G' je šest. Důležitou skutečností je to, že se fituje stejnou FWHM $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ – tímto se charakterizuje doba života fononu při dvojnásobném rezonančním Ramanově rozptyle. Podobně pro čtyři vrstvy již stačí pouze tři píky a více vrstev, tedy grafit, se dá nafitovat pomocí dvou píků (obr. 15).



Obrázek 15: Pás G' jedné vrstvy (a), dvou (b), tří (c) a čtyř (d) vrstev graphenu, objemového grafitu (e) a turbostratického grafitu (f), který se od předchozího liší uspořádáním vrstev vůči sobě [27]. Zkratka LG vyjadřuje grafitovou vrstvu (z angl. *layer graphite*).

Uvedený příklad není jediným možným řešením, jak správně nafitovat a interpretovat G' pás v Ramanově spektru. Například Park a kol. [28] vyjadřují dvě vrstvy graphenu pomocí tří Lorentzovských křivek různých šířek (počítají s degenerací dvou procesů, díky souměrnosti valenčního a vodivostního pásu) a trojvrstvý pomocí pěti Lorentzovských píků o různých šířkách.

4.6.4 Reflektometrie

Další optickou metodou, kterou však tentokrát můžeme přímo určit tloušťku nanesené vrstvy je reflektometrie. Tato metoda je při studiu graphenu zatím používána zřídka (např. Gray a kol. [29]).

Odrazivost vzorku, která se mění s tloušťkou vrstvy na něm nanesené, se získá měřením intenzity světla dopadajícího a odraženého od vzorku. Poměr těchto intenzit (odražené ku dopadající) je absolutní odrazivost, která se však obtížně stanovuje. Je těžké měřit intenzitu světelného svazku, který právě dopadá na povrch. Místo toho se může měřit takzvaná relativní odrazivost, která se stanovuje z poměru intenzity odraženého světelného svazku vůči intenzitě stejného světelného svazku odraženého od známého vzorku (standardu). Z této relativní odrazivosti vzorku a ze známé odrazivosti standardu se pak dá vypočítat absolutní odrazivost měřeného vzorku. Obvykle používaným standardem je křemík pro své dobře známé optické vlastnosti) [30].

Jak vypadá intenzita odraženého světla od multivrstvy s graphenem říká rovnice (4) (část 4.6.1). Pokud dosadíme $\hat{n}_1 = n_0 = 1$, získáme také odrazivost od vrstvy SiO_2 určité tloušťky na Si. Jejich porovnáním získáme relativní odrazivost graphenu

$$R_{\text{graphen}}^{\text{Rel}} = \frac{I_{\text{graphen}}^{\text{odr}}}{I_{\text{SiO}_2}^{\text{odr}}}, \quad (10)$$

kteřou jsme schopni experimentálně měřit v závislosti na vlnové délce světla. Naměřená spektra se pak vyhodnocují pomocí modelů, které popisují disperzní chování světla. Tyto modely mohou mít různý počet parametrů. Jedním z nich je Cauchyho model, kde se index lomu $n(\lambda)$ a index absorpce $k(\lambda)$ popisuje jako [30]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots, \quad k(\lambda) = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4} + \dots, \quad (11)$$

kde A, B, C, D, E, F jsou parametry modelu. Často se používá model s $k(\lambda) = 0$, kde nenulových hodnot nabývají pouze parametry A a B . Postup, kterým můžeme při základní představě o vzorku určit neznámé parametry a tloušťku, se nazývá fitování. Optimalizační software hledá neznámé parametry zadaného modelu tak, aby se tento model co nejméně lišil od naměřených dat.

Odrazivost se měří tzv. reflektometrem. Jedním z typů může být vláknový reflektometr, který je konstrukčně velice jednoduchý. Hlavní součástí je reflexní sonda tvořená několika osvětlovacími vlákny a centrálním vyčítacím vláknem. Osvětlovací vlákna vedou ze zdroje světlo a snímací vlákno je napojeno na spektrometr s CCD čipem. Samotná reflexní sonda se umísťuje do určité výšky kolmo nad vzorek [30].

5 Rastrovací sondová mikroskopie

Rastrovací sondová mikroskopie (*Scanning Probe Microscopy* – SPM) je celá škála technik sloužících pro analýzu povrchu. Můžeme díky ní získat představu o reálné topografii, elektrických, magnetických či optických vlastnostech povrchu. Mechanismus snímání informace ze vzorku je vždy stejný: nad zkoumanou oblastí se pohybuje sonda, většinou ostrý hrot, který interaguje s povrchem. Tato sonda se pohybuje v osách x a y (tzv. rastruje) a získané informace o interakci s povrchovými atomy se převádí na trojrozměrnou mapu povrchu. Každá ze sondových technik pracuje na základě jiného fyzikálního principu. Podle toho, jaký typ interakce nastává, můžeme SPM metody dělit na [31]:

- **Rastrovací tunelová mikroskopie** (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) – detekuje velikost tunelového proudu (podrobněji část 5.2)
- **Rastrovací silová mikroskopie** (*Scanning Force Microscopy* – SFM) – snímá silové působení mezi hrotem a povrchem a dále se dělí podle druhu silové interakce takto
 - **Mikroskopie atomárních sil** (*Atomic Force Microscopy* – AFM) – detekuje vzájemné silové působení mezi atomy hrotu a povrchu (viz část 5.3)
 - **Mikroskopie laterálních sil** (*Lateral Force Microscopy* – LFM) – detekuje zkroucení raménka vlivem sil působících rovnoběžně s povrchem
 - **Mikroskopie elektrostatických sil** (*Electrostatic Force Microscopy* – EFM) – mapuje lokální změny nabitých oblastí na povrchu vzorku
 - **Kelvinova mikroskopie rastrující sondou** (*Scanning Kelvin Probe Microscopy* – SKPM) – měří kontaktní potenciál vzorku (vychází z EFM)

Mezi SPM techniky patří množství dalších metod, kterými se však ve své práci nebudu zabývat.

5.1 Konstrukce rastrovacích sondových mikroskopů

Rastrovací sondové mikroskopy jsou až na několik detailů sestaveny podobně. Většinou se liší pouze v povaze snímané informace a tedy v konstrukčním řešení sondy. V případě STM je to velmi ostrý hrot umístěný kolmo k povrchu vzorku, který detekuje přímo velikost procházejícího tunelového proudu. U SFM je hrot upevněn na obdélníkovém či trojúhelníkovém raménku (*cantilever*), které se ohýbá podle působící síly. Od tohoto raménka se odráží laserový svazek, který pak dopadá

na čtyřkvadrantový fotodetektor. Z tohoto fotodetektoru se získává informace o sílové interakci.

Vzorek je umístěn na piezomanipulátoru, který umožňuje pohyb ve třech na sebe kolmých osách – x a y pro rastrování a z pro přibližování/oddalování vzorku. Vzdálenost mezi vzorkem a sondou může být při měření řízena zpětnou vazbou podle aktuální velikosti signálu. Ke každému mikroskopu patří elektronická jednotka, která spolu s počítačem řídí pohyb vzorku a zpracovává získaná data do podoby obrazu povrchu. Důležitou součástí je také optická část a zařízení pro rušení vnějších vibrací.

5.2 Rastrovací tunelová mikroskopie

O objev rastrovací tunelové mikroskopie a její realizaci se zasloužili Gerd Binnig a Heinrich Rohrer z laboratoří IBM v Zürichu. Stalo se tak v roce 1981 a velmi záhy, v roce 1986, byli za tento počín odměněni Nobelovou cenou.

5.2.1 Tunelový jev

Základní princip STM je jednoduchý. Hrot je přiblížen ke vzorku na vzdálenost několika angströmů a mezi ně je přivedeno napětí. Protože nejsou v kontaktu, žádný proud by podle klasické fyziky procházet neměl. Přesto jistý malý proud prochází. Tomuto jevu se říká tunelový jev a je kvantově mechanického charakteru. Elektron může projít potenciálovou bariérou, přestože má energii menší než tato bariéra. U STM tuto bariéru představuje vzduchová mezera mezi vzorkem a hrotem.

Na rozdíl od klasické mechaniky, kde je stav částice v čase t popsán polohovým vektorem $\vec{r}(t)$ a vektorem rychlosti $\vec{v}(t)$, je v kvantové mechanice veškerá informace o stavu částice v poloze \vec{r} a čase t obsažena ve vlnové funkci $\Psi(\vec{r}, t)$. Pomineme-li časovou složku vlnové funkce (tedy $\Psi = \psi(\vec{r})$), pak lze průběh vlnové funkce určit řešením stacionární Schrödingerovy rovnice:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (12)$$

kde \hbar je redukovaná Planckova konstanta, m je hmotnost částice, ∇^2 je Laplaceův operátor, V odpovídá potenciální energii a E je energie částice.

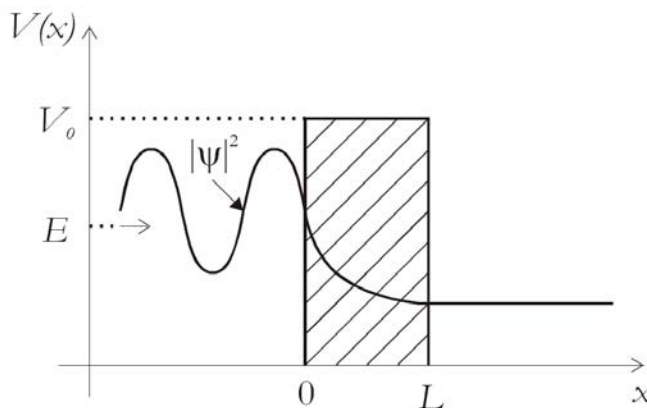
Při řešení stacionární Schrödingerovy rovnice pro elektron v oblasti potenciálové bariéry (tloušťky d a potenciálu V) dostaneme vlnovou funkci ve tvaru [32]

$$\psi \sim e^{-\kappa d}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V - E)}{\hbar^2}}. \quad (13)$$

Vzhledem k tomu, že pravděpodobnost nalezení elektronu je úměrná $|\psi|^2$ (obr. 16), je zřejmé, že koeficient průchodu T je [32]

$$T \sim e^{-2\kappa d}. \quad (14)$$

Pravděpodobnost protunelování tedy exponenciálně klesá se vzdáleností d , takže se proud mění velmi silně s malou změnou vzdálenosti. Proto je STM citlivé při měření povrchu a může zaznamenat i velmi malé rozdíly ve výšce (setiny nm). Topografii vzorku měří STM pouze v jistém přiblížení, ve skutečnosti měří lokální hustotu elektronových stavů v okolí Fermiho hladiny.



Obrázek 16: Hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu $|\psi|^2$ procházejícího potenciálovou bariérou s šířkou L a energií elektronu $E < V_0$ (1D) [33].

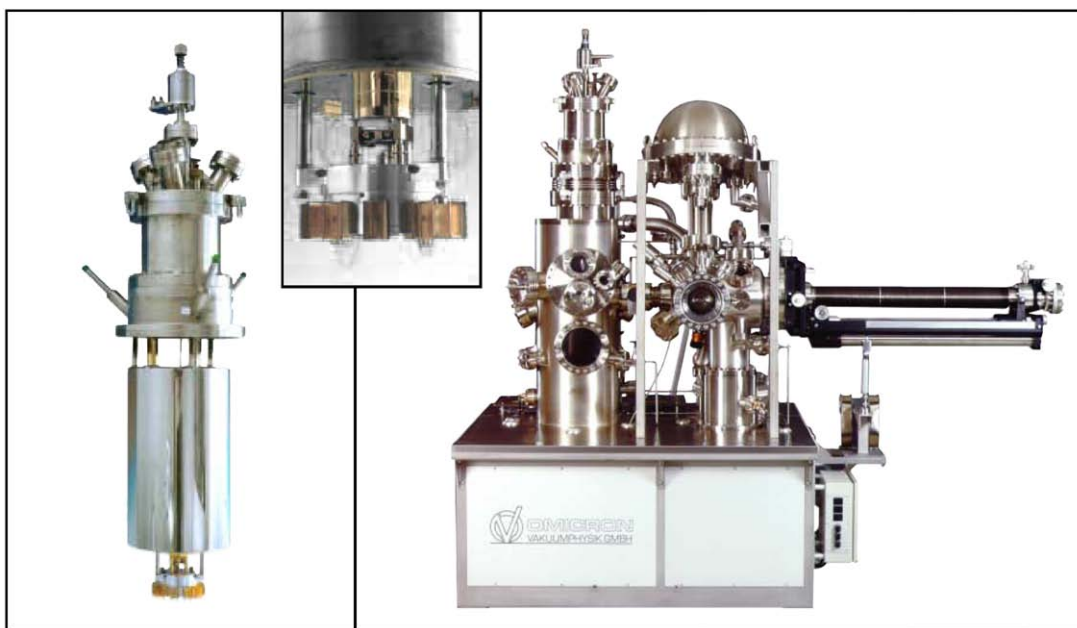
5.2.2 Způsob měření rastrovacím tunelovým mikroskopem

Pro měření se používají dva módy, režim konstantní výšky a režim konstantního proudu. V režimu konstantního proudu je okamžitá vzdálenost hrotu od povrchu vzorku regulována zpětnou vazbou tak, aby procházející tunelový proud byl konstantní. Obraz povrchu je pak generován z vertikální polohy hrotu. V režimu konstantní výšky je zpětná vazba vypnuta a hrot se pohybuje ve stále stejné výšce. Obraz povrchu je vytvořen z velikosti proudu ve všech bodech rastrování. Tento mód je rychlejší (vypnuta zpětná vazba), hrozí však nebezpečí zničení hrotu při snímání drsných povrchů, protože hrot se tak může dostat do kontaktu se vzorkem. Z tohoto důvodu se využívá především pro snímání atomárně hladkých povrchů. V praxi se používá více režim konstantního proudu, neboť umožňuje snímat i drsné povrchy.

5.2.3 Nízkoteplotní UHV mikroskop LT-STM Omicron

Měření rastrovacím tunelovým mikroskopem probíhalo na Technické univerzitě ve Vídni. Mikroskop je schopen měřit při nízkých teplotách (odtud zkratka LT-STM, *Low Temperature Scanning Tunneling Microscope*) v prostředí ultravysokého vakuua. S celým vakuovým systémem, který zahrnuje dvě komory určené pro přípravu a analýzu vzorků, je produktem firmy Omicron (obr. 17).

LT-STM je možno chladit tekutým dusíkem nebo tekutým heliem a to na teploty 86 K a 5 K. Takto nízké teploty zabráňují tepelným pohybům atomů a molekul. Mikroskop je umístěn v tepelně stíněné části komory, která je přímo napojená na kryostat. V něm se dá udržet teplota 5 K po dobu šesti hodin, při průběžném doplňování He neomezeně dlouho. Pro experimenty, které to vyžadují, je možné měnit teplotu vzorku pomocí zabudovaného topného tělesa v držáku vzorku (rozsah se pohybuje mezi 5 K až 60 K při chlazení He a 77 K až 150 K v případě N_2). Proti vibračním chrání mikroskop pružinový systém zavěšení s tlumením vířivými proudy [34].



Obrázek 17: Nízkoteplotní UHV mikroskop LT-STM Omicron (vlevo), měřicí hlava (detail) a vakuový systém, jehož je mikroskop součástí (vpravo) [34].

5.3 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskop atomárních sil byl představen v roce 1986. Jeho návrh pochází ze spolupráce Gerda Binniga, Calvina Quatea a Christopa Gerbera na Stanfordské univerzitě. Vychází z koncepce rastrovacího tunelového mikroskopu, u kterého byl pozorován parazitní vliv silové interakce mezi hrotem a vzorkem. Po přidání raménka

s vhodnou tuhostí kvůli zesílení signálu z interakce bylo možné měřit síly o velikosti 10^{-18} N [35]. Nedetekuje se tedy již procházející tunelový proud, ale pouze informace o silové interakci mezi atomy povrchu a atomy vrcholu hrotu. Tato interakce již podává informaci o skutečném tvaru povrchu a je nezávislá na vodivosti vzorku.

5.3.1 Silová interakce mezi atomy hrotu a atomy na povrchu vzorku

Pro popis vzájemného silového působení mezi jednotlivými atomy či molekulami musíme vycházet ze semiempirických vztahů, protože teoreticky není jednoduché tuto interakci odvodit. Toto působení můžeme vystihnout například Lennard-Jonesovým potenciálem, vyjádřeným ve tvaru [36]

$$w(r) = 4w_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (15)$$

kde minimální energie potenciálu w_0 se nachází v bodě $r = 1,12\sigma$ (kde σ je konstanta). V případě $r = \sigma$ je potenciál roven nule. Záporně vzatou derivací potenciálu získáme vztah pro působící sílu [36]

$$F(r) = 24w_0 \left(2 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7} \right). \quad (16)$$

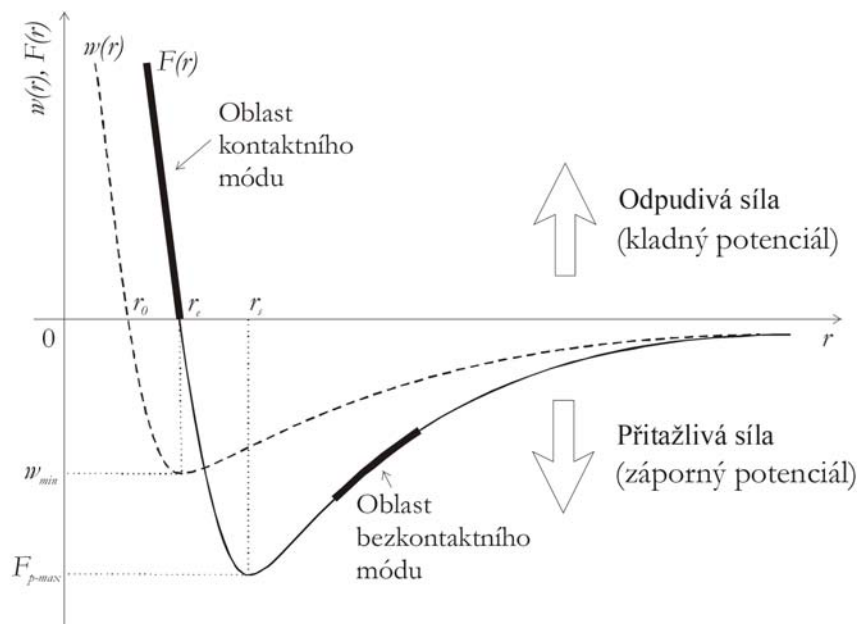
Tato síla má dvě složky, složku přitažlivou úměrnou r^{-7} a složku odpudivou úměrnou r^{-13} . Přitažlivá složka síly vzniká silovým působením mezi dipóly sousedních atomů a molekul. Dipóly vznikají v důsledku nerovnoměrného rozdělení hustoty elektrického náboje v atomu, resp. molekule. Přitažlivá interakce je dalekého dosahu a působí ve vzdálenostech od 2 do 1000 Å. Je nazývána také jako van der Waalsova síla. Odpudivá složka síly má původ v Pauliho vylučovacím principu, který říká, že dva elektrony nemohou existovat ve stejném kvantovém stavu. Při přiblížení dvou atomů dojde k překrytí elektronových obalů a některé elektrony jsou nuceny přejít do stavu s vyšší energií, čímž vyvolají odpudivou sílu.

5.3.2 Způsoby měření mikroskopem atomárních sil

AFM může měřit v několika režimech, které se liší vzdáleností hrotu od vzorku a využívají buďto odpudivé či přitažlivé interakce. Je to kontaktní mód, bezkontaktní mód či přechod mezi těmito dvěma způsoby měření, tzv. příklepový mód.

Kontaktní mód

V kontaktním módu se hrot nachází ve vzdálenostech několika desetin nanometru, v nichž převládají odpudivé síly o velikostech 10^{-6} až 10^{-8} N. Tyto síly jsou poměrně



Obrázek 18: Závislost Lennard-Jonesova interakčního potenciálu w a síly F na vzdálenosti r mezi dvěma částicemi [33].

velké a podstatně ovlivňují ohyb raménka. Síla působící na hrot při prohnutí konce raménka Δz je dána vztahem [37]

$$F_z = k \cdot \Delta z, \quad (17)$$

kde k představuje tuhost raménka.

V kontaktním módu jsou k dispozici dva zobrazovací režimy. Je to režim konstantní síly a režim konstantní výšky. Při rastrování v režimu konstantní síly se udržuje stálá velikost působících odpudivých sil. Zpětná vazba zajišťuje v každém bodě rastru stejnou vzdálenost raménka od vzorku změnami napětí na piezomanipulátoru. Z tohoto napětí se sestavuje výsledný obraz. V režimu konstantní výšky je zpětná vazba vypnuta a raménko se pohybuje rovnoběžně se vzorkem ve stále stejné výšce. Výsledná data pochází z fotodetektoru, který zaznamenává výchylku raménka od rovnovážné polohy, kterou způsobuje měnící se síla působící na hrot. Režim konstantní síly dovozuje zobrazovat i relativně drsné povrchy a díky možnosti nastavení síly zabráňuje poškození hrotu. Jeho nevýhodou je menší rastrovací rychlost omezená reakcí zpětné vazby.

Bezkontaktní mód

V bezkontaktním režimu se hrot nachází v oblasti působení přitažlivých sil ve vzdálenosti jednotek až několika desítek nanometrů. Síla působící na hrot je velmi

malá (asi 10^{-12} N) a způsobí jen obtížně detekovatelný průhyb raménka. Při měření se namísto tohoto průhybu sleduje změna rezonanční frekvence raménka. Raménko se v dostatečné vzdálenosti od vzorku rozkmitá na vlastní rezonanční frekvenci přivedením sinusového napětí na piezoelektrický poháněcí systém. Tato frekvence bývá od 50 do 400 kHz s amplitudou několika nm. Rezonanční frekvenci raménka v blízkosti povrchu je možno popsat vztahem [37]

$$f_{rez} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}}, \quad (18)$$

kde m je hmotnost raménka a k_{ef} je efektivní tuhost raménka, tedy tuhost ovlivněná blízkostí vzorku. Ta se dá vyjádřit jako [37]

$$k_{ef} = k - \frac{\partial F}{\partial r}, \quad (19)$$

kde r je vzdálenost od povrchu vzorku, $\partial F/\partial r$ je gradient síly působící na hrot a k značí vlastní tuhost raménka v dostatečně velké vzdálenosti od vzorku. Ze vztahu a průběhu Lennard-Jonesova potenciálu je patrné, že při přibližování hrotu efektivní tuhost klesá a rezonanční frekvence snižuje.

Při měření se buď zaznamenávají změny amplitudy při konstantní výšce, anebo se pomocí zpětné vazby mění vzdálenost raménka tak, aby amplituda zůstávala stále stejná. V jiném režimu měření se sledují změny fázového posuvu mezi budícím a detekovaným signálem. Bezkontaktní mód se hodí k zobrazování měkkých vzorků, aniž by hrozilo jejich poškození, zároveň však platí, že informace o výšce není tak přesná jako v kontaktním módu.

Příklepový mód (tapping mode, semicontact mode)

Příklepový mód je jakousi kombinací kontaktního a bezkontaktního měření. Stejně jako v bezkontaktním módu se raménko rozkmitá na vlastní rezonanční frekvenci, ovšem s velkou amplitudou (řádově 100 nm), a při každém kmitu se hrot "dotkne" povrchu vzorku. V porovnání s kontaktním režimem nehrozí poškození vzorku třecími silami. Naproti tomu může kolmá síla měkké vzorky deformovat, takže kromě topografie se zaznamenávají i elastické vlastnosti povrchu vzorku.

5.3.3 Další rastrovací sondové mikroskopie LFM, EFM a SKPM

Tyto další techniky jsou velice podobné AFM. Mikroskopie laterálních sil může být využita v kontaktním módu AFM. Zde se měří zkroucení raménka, ke kterému dojde vlivem působení sil rovnoběžných s povrchem. Tímto způsobem tedy získáváme informaci o třecích silách a sklonu nerovností na povrchu [33].

Mikroskopie elektrostatických sil využívá bezkontaktního režimu měření ke snímání rozložení elektrostatického náboje na povrchu vzorku. V jednom z možných způsobů měření se v každém řádku rastru nejprve snímá topografie, poté je hrot oddálen od povrchu na jistou vzdálenost v řádech desítek nanometrů a při druhém průchodu nad stejným řádkem kopíruje původně změřený profil. Tentokrát je však mezi hrot, který musí být pokryt vodivou vrstvou, a vzorek přivedeno střídavé elektrické napětí a sleduje se změna kmitání raménka vlivem působící elektrostatické síly. Tento způsob je nazýván *two-pass technique* [31].

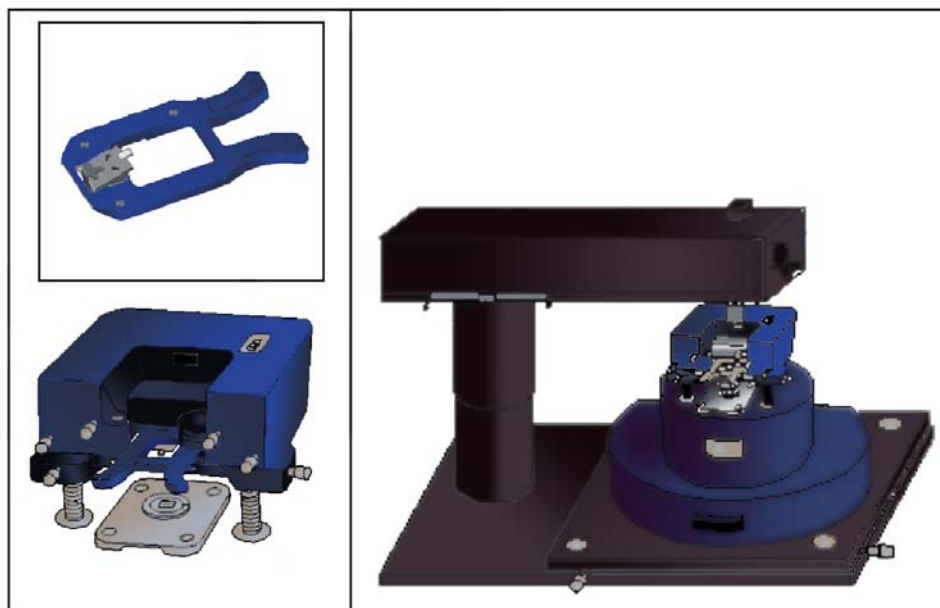
Kelvinova mikroskopie rastrující sondou je velice podobná mikroskopii elektrostatických sil. Zde se však při druhém snímání řádku určuje hodnota povrchového potenciálu. Povrchový potenciál je roven stejnosměrnému napětí přiváděnému na hrot pomocí zpětnovazební smyčky, která nastavuje hodnotu stejnosměrného napětí tak, aby složka elektrostatické síly kmitající na frekvenci původního střídavého napětí byla rovna nule (více viz [31]).

5.3.4 Mikroskop Autoprobe CP-R Veeco

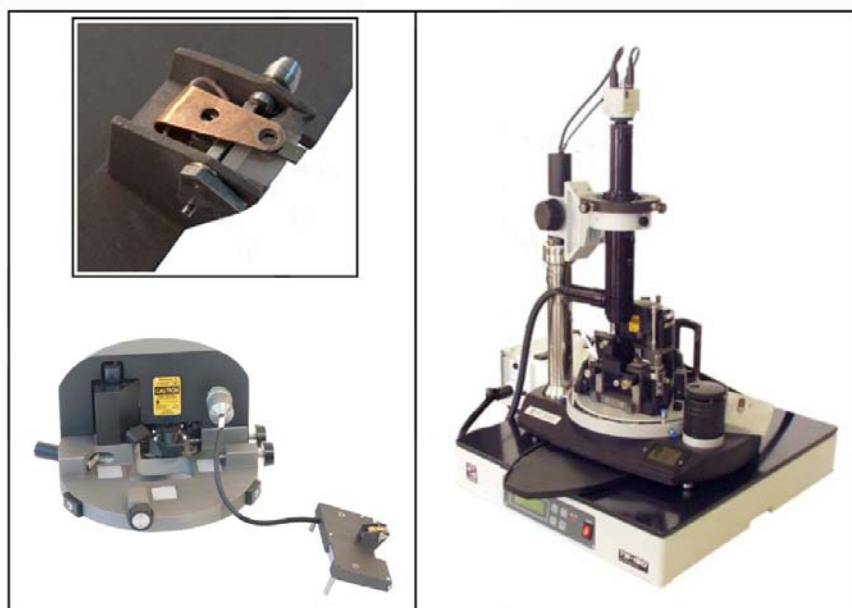
Mikroskop Autoprobe CP-R je tvořen měřicí hlavou, posuvným stolcem, motorizovaným z -posuvem, piezomanipulátorem a elektronickou jednotkou. Hlava obsahuje optický detekční systém, který tvoří laserová dioda, čtyřsegmentový fotodetektor a dvojice pohyblivých zrcátek, které nastavují laserový svazek na raménko s hrotem a do středu fotodetektoru. Do hlavy se zasouvá nepohyblivá kazeta, do které se uchytí nosná destička s raménkem. Hlava je uchycena na posuvném stolku, jímž se dá nastavit poloha nad vzorkem v rovině xy . Rastrování v osách x , y zajišťuje piezoelektrický manipulátor, na kterém je přichycen vzorek. Mikroskop Autoprobe CP-R může pracovat v režimech AFM (kontaktní a bezkontaktní měření), STM, MFM a LFM [38].

5.3.5 Mikroskop NTEGRA Prima NT-MDT

Hlavními částmi mikroskopu NTEGRA jsou elektronická jednotka, měřicí hlava, posuvný stolec, piezomanipulátor a antivibrační jednotka. Hlava mikroskopu má odlišné uspořádání systému pro detekci průhybu raménka než je tomu u mikroskopu firmy Veeco: chybí pohyblivá zrcátka, chod laserového svazku se nastavuje pouze polohou raménka, které se může pohybovat ve dvou osách a doladuje se polohou fotodetektoru. Poloha hrotu vůči vzorku v osách x a y a výška nad ním se nastavuje pomocí posuvného stolku a rastrování je realizováno piezoelektrickým manipulátorem, který je umístěn pod vzorkem. Mikroskop NTEGRA umožňuje měřit v režimech AFM (kontaktní a přiklepový mód), MFM, EFM, KPM a LFM [39].



Obrázek 19: Nákres mikroskopu Autoprobe CP-R firmy Veeco. Měřicí hlava (vlevo), držák hrotu (detail) a celek mikroskopu (vpravo) [38].



Obrázek 20: Atomární silový mikroskop NTEGRA Prima firmy NT-MDT. Měřicí hlava (vlevo), držák hrotu (detail) a celek mikroskopu (vpravo) [39].

6 Experimentální práce – růst Pt a Co na Pt(111)

Tato část experimentální práce je zaměřena na sledování růstu ultratenkých vrstev vytvářených různými depozičními technikami při měnících se podmínkách depozice. Vrstvy byly zkoumány nízkoteplotním STM. Z rozložení deponovaných atomů byla ověřována nukleační teorie.

Experimenty byly prováděny na platinovém substrátu Pt(111). V prvním případě byl sledován růst tenké vrstvy platiny. Tenké vrstvy o tloušťce o mnoho menší než jedna monovrstva byly vytvářeny pulzní laserovou depozicí. Další práce byla orientována na růst kobaltu na platině. Kobaltové vrstvy byly připravovány pomocí atomárně svazkového naparování.

Depozice i analýza tenkých vrstev probíhala v aparatuře s ultravysokým vakuem se základním tlakem pod $5 \cdot 10^{-9}$ Pa v preparační komoře a $5 \cdot 10^{-10}$ Pa v komoře pro analýzu. Preparační komora je určena k přípravě substrátu a depozici vrstvy a komora pro analýzu je vybavena nízkoteplotním STM chlazeným podle potřeby tekutým dusíkem nebo heliem (viz část 5.2.3).

6.1 Příprava substrátu

Příprava platinového substrátu před každým experimentem zahrnovala odprašování a následné žíhání, což zajistilo čistý substrát nezbytný pro depozici. Odprašování argonovými ionty Ar^+ po dobu 20 minut odstranilo nečistoty a nejsvrchnější vrstvy vzorku. Tlak argonových iontů v komoře během odprašování byl $2,9 \cdot 10^{-4}$ Pa, jejich energie 3 keV a orientace vzorku vůči argonovému svazku byla kolmá. Odprašování sice odstraňuje nečistoty, ale může poškodit povrch vzorku. Žíhání na vysokou teplotu povrch opět vyhlazuje a odstraňuje dislokace. Žíhání vzorku probíhalo při teplotě 800°C a trvalo 20 minut.

6.2 Pulzní laserová depozice platiny na platinu

6.2.1 Uspořádání experimentu a podmínky depozice

Ultratenké vrstvy platiny byly deponovány laserovou ablací s uspořádáním experimentu ukázaným v části 3.1.1. V experimentu byl použit laser Quanta-Ray Pro 290 Nd:YAG (*Neodymium doped Yttrium Aluminum Garnet*). Pracoval v režimu Q-spínání s nanosekundovými pulzy (délka pulzu 10 ns, opakovací frekvence 10 Hz) a vlnovou délkou laserového světla 532 nm.

Experimenty probíhaly při různých podmínkách depozice, kdy se měnila teplota substrátu a energie částic získaných laserovou ablací, ale se stále stejnou rychlostí depozice. Ta byla měřena rezonančním krystalem a pohybovala se okolo 1 min 11 s na

jednu monovrstvu (ML z angl. *monolayer*). Depoziční teplota byla regulována tekutým dusíkem v rozmezí teplot od 120 K do pokojové teploty (v našem případě 312 K), při které již chlazení nebylo třeba. Energie částic uvolněných laserem z terče byla volena v rozmezí od 85 eV do 340 eV. Tato energie se dá nastavit změnou velikosti laserové stopy na terči a detekovat pomocí TOF (*time-of-flight*) spektrometru (uspořádání viz Buchsbaum [40]). Velikost stopy se reguluje změnou polohy čoček, kterými laserový svazek prochází, a měří se CCD kamerou.

V každém experimentu byl na substrát deponován materiál uvolněný 10 laserovými pulzy, což při dané rychlosti odpovídalo $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML platiny. Bezprostředně po depozici byl vzorek přepraven bez přerušení ultravakua do komory pro analýzu a vložen do rastrovacího tunelového mikroskopu, který byl chlazen tekutým N_2 na 86 K. Tímto způsobem se předešlo pohybům atomů a bylo možné sledovat vrstvu v uspořádání těsně po vzniku.

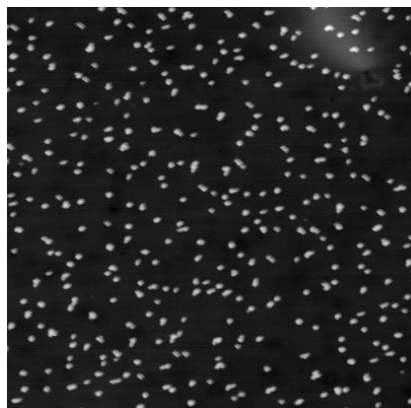
6.2.2 Vliv depozičních parametrů na rozložení ostrůvků Pt na substrátu

Po každé depozici se sledovala hustota ostrůvků, do kterých se shlukly nadeponované atomy Pt. Z výsledků těchto experimentů je možné vypožorovat, že hustota ostrůvků roste se vzrůstající energií deponovaných částic při konstantní teplotě. Naproti tomu ponecháme-li stejnou energii částic, můžeme vidět, že s rostoucí teplotou počet ostrůvků na jednotku plochy klesá. Tato závislost na teplotě platí obecně (bez ohledu na energii částic), souvisí to s větší schopností atomů difundovat po povrchu při vyšší teplotě, přičemž mohou snadněji vytvářet ostrůvky (viz rovnice (1)).

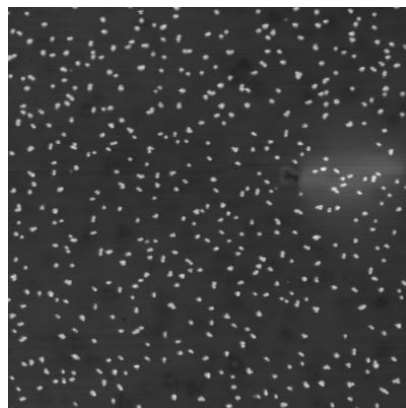
Následující obrázky ukazují, jak závisí hustota ostrůvků na různých depozičních podmínkách. STM měření na obrázcích 21, 22 a 23 na levé polovině stránky ukazují experimenty s depoziční teplotou 190 K a energií částic 220 eV, 290 eV a 330 eV. Další obrázky 24, 25 a 26 ukazují výsledky experimentů s energií částic 150 eV a depoziční teplotou 120 K, 220 K a 270 K. Trendy v hustotě ostrůvků zmíněné výše mohou být z těchto obrázků snadno vypožorovány.

6.2.3 Experimentální ověření nukleační teorie

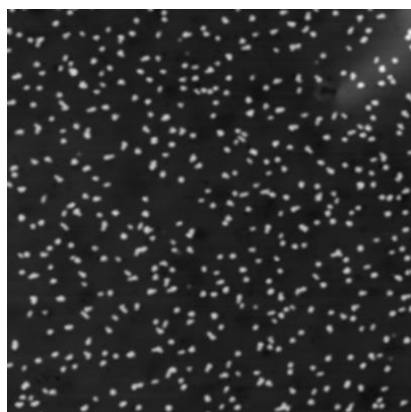
Z měření hustoty ostrůvků pomocí STM Onset metodou je možné získat aktivační energii difuze. Klasicky se vynese logaritmus hustoty ostrůvků v závislosti na převrácené hodnotě depoziční teploty do tzv. Arrheniova grafu, data se proloží přímkou a ze směrnice této přímky již lze vypočítat aktivační energii difuze. Tento postup však platí pouze pro poměry $D/F > 10^5$, kdy mají deponované atomy dost času zaujmout pozice na povrchu takové, které zajišťují konfiguraci systému s minimální energií. Protože pro nízké teploty tato nerovnost není splněna, musíme vycházet přímo z diferenciálních rovnic, které popisují nukleační teorii.



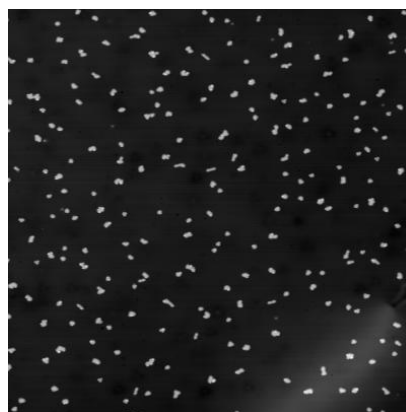
Obrázek 21: PLD Pt na Pt, $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML (10 pulzů), $T = 190$ K, $E = 220$ eV (100×100 nm²).



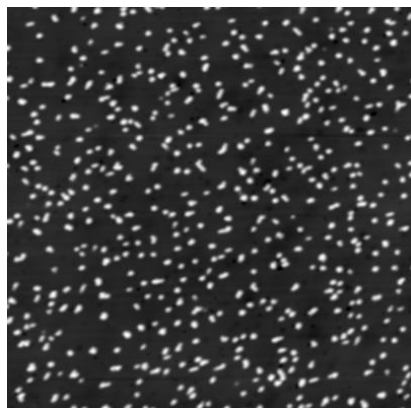
Obrázek 24: PLD Pt na Pt, $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML (10 pulzů), $E = 150$ eV, $T = 120$ K (100×100 nm²).



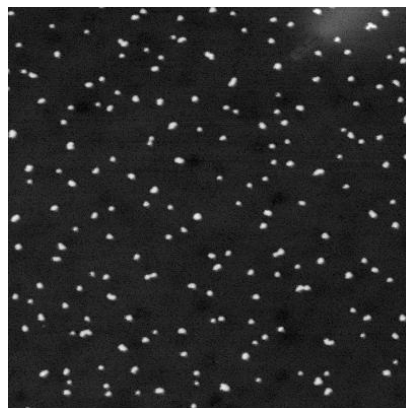
Obrázek 22: PLD Pt na Pt, $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML (10 pulzů), $T = 190$ K, $E = 290$ eV (100×100 nm²).



Obrázek 25: PLD Pt na Pt, $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML (10 pulzů), $E = 150$ eV, $T = 220$ K (100×100 nm²).



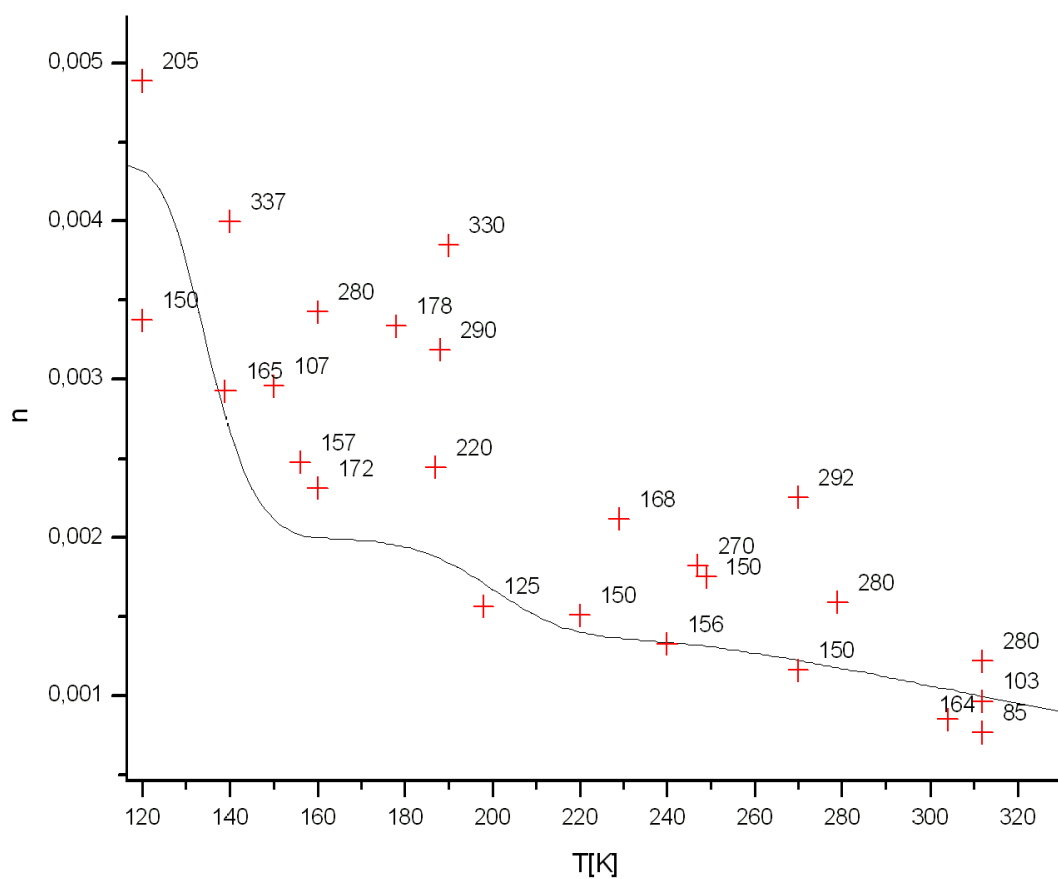
Obrázek 23: PLD Pt na Pt, $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML (10 pulzů), $T = 190$ K, $E = 330$ eV (100×100 nm²).



Obrázek 26: PLD Pt na Pt, $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML (10 pulzů), $E = 150$ eV, $T = 270$ K (100×100 nm²).

Byl vytvořen program pro počítání teoretické křivky růstu podle rovnic pro časovou změnu hustoty monomerů a stabilních ostrůvků (2) a (3). Tyto rovnice byly rozšířeny zahrnutím další rovnice pro hustotu dimerů a zohledněním pulzní povahy dopadajících částic. Hustoty ostrůvků byly počítány pro každou sekundu a parametry byly měněny, aby se zjistilo, jestli a jak ovlivňují hustotu ostrůvků [41]. Vibrační frekvence atomů na povrchu byla zvolena podle Michelyho [2] jako $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}$ Hz a aktivační energie difuze pro monomery jako $E_1 = 0,26$ eV (hodnota získaná ze sledování růstu pomocí STM [6] i pomocí FIM [42]). Hodnota aktivační energie difuze dimeru již tak jednoznačná není: metoda STM ukázala hodnotu $E_2 = 0,34$ eV [43], kdežto z experimentů prováděných na FIM vyšla energie $E_2 = 0,37$ eV [42]. Protože druhá hodnota byla získána i pomocí aproximací a křivka spočítána s touto hodnotou vykazuje lepší shodu s experimenty (při nízkých teplotách je hustota ostrůvků mnohem větší než při použití nižší hodnoty), byla také tato hodnota energie $E_2 = 0,37$ eV nakonec použita ve výpočtech [41].

S touto teoretickou křivkou byly srovnávány experimenty provedené v uspořádání zmíněném výše (viz část 6.2.1). V každém STM obrázku byl spočítán počet ostrůvků a přepočítán na počet vztažený na primitivní buňku. Průměrná hustota ostrůvků pro každý experiment byla vynesena do grafu v závislosti na depoziční teplotě. Graf této závislosti spolu se spočítanou teoretickou křivkou je ukázán na obrázku 27. Je zřejmé, že některé experimenty souhlasí s vypočítanou hodnotou, ale některé jsou velmi daleko od ní. Většinou pocházejí vzdálené hodnoty z experimentů s vyšší energií dopadajících částic. Tyto vyšší hodnoty hustoty ostrůvků mohou být způsobeny nárazem iontů, které díky své vyšší energii mohou poškodit povrch a způsobit tvorbu nových adatomů [44] nebo se jen "zarazit" do povrchu bez možnosti další difuze. Na STM obrázcích jsou u těchto experimentů také dobře patrné vakance na povrchu substrátu způsobené tímto bombardováním, které se projevují jako tmavé body. Hodnota energie částic u experimentů, které dobře odpovídají teoretické křivce, se pohybuje většinou okolo 150 eV.



Obrázek 27: Hustota Pt ostrůvků vztažená na primitivní buňku v závislosti na depoziční teplotě. Body představují experimentální data s energií částic v eV a plnou čarou je zobrazena teoretická křivka pro pokrytí $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML Pt.

6.3 Atomárně svazkové napařování kobaltu na platinu

Tato část experimentů byla zaměřena na sledování růstu tenkých vrstev kobaltu na platinovém substrátu, který byl deponován termickým napařováním.

6.3.1 Uspořádání experimentu a podmínky depozice

Deponované atomy byly odpařeny z kobaltové tyče bombardováním urychlenými elektrony potenciálem 1 kV (uspořádání viz část 3.2). Nežádoucí ionty byly vráceny přídatným urychlujícím napětím o hodnotě 1,5 kV.

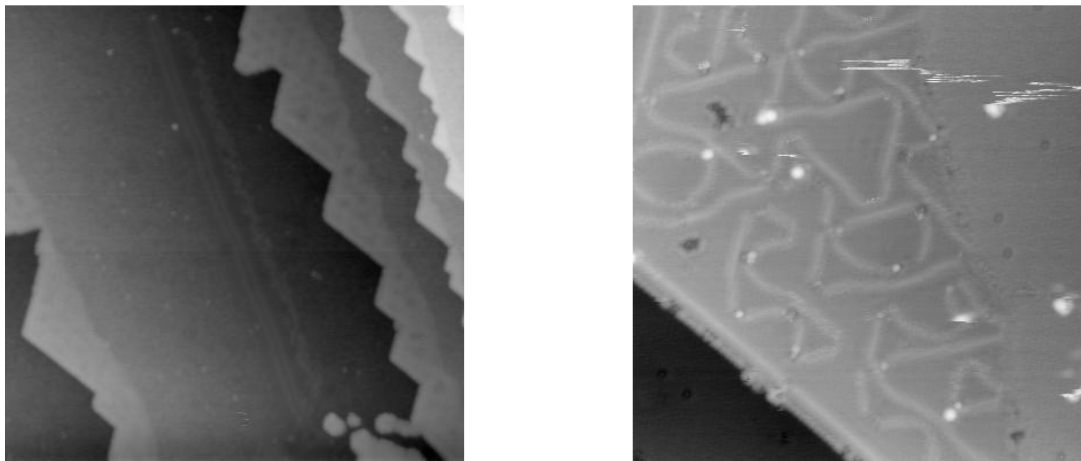
Depozice probíhala velmi nízkou rychlostí, v průměru okolo 889 s na jeden Å, což je 24 min 28 s na jednu monovrstvu. Depoziční rychlost byla nastavena pomocí emisního proudu o hodnotě 9 mA a toku, který byl roven 7,8 nA. Tělo efuzní cely bylo chlazeno tekutým dusíkem. Vzorek byl také chlazen v průběhu depozice, depoziční teplota se pohybovala od pokojové teploty až k 48 K. Množství deponovaného Co bylo různé. V některých experimentech byly nadeponovány 0,2 ML kobaltu, v některých 0,1 ML kobaltu, ale ve většině případů bylo deponováno množství odpovídající $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML kobaltu. Bezprostředně po depozici byl vzorek zchlazen na teplotu nižší než byla depoziční teplota a přepraven do LT-STM v komoře pro analýzu, které bylo ochlazeno tekutým N₂ na 86 K nebo tekutým He na 5 K.

6.3.2 Tvar ostrůvků

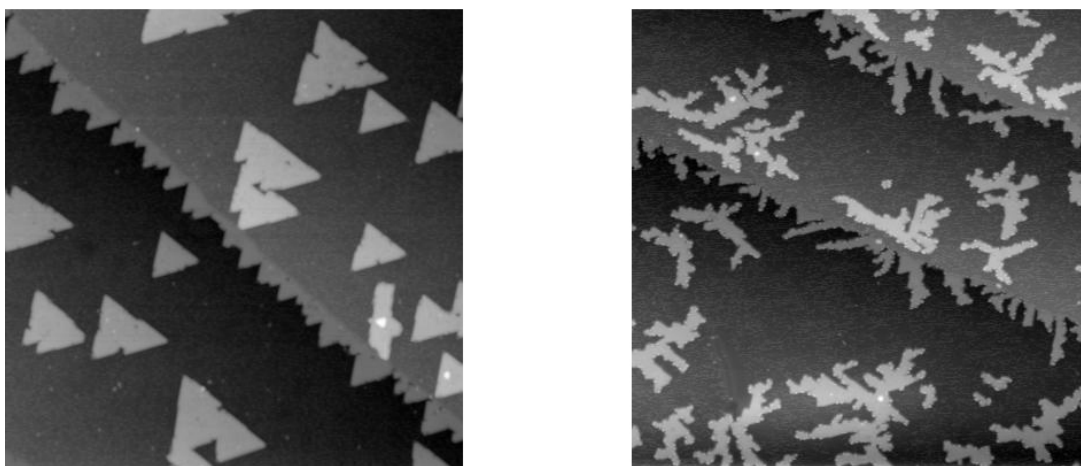
Vrstva deponovaná napařováním se vytváří úplně jiným způsobem než pulzní laserovou depozicí. Přestože nemůžeme přímo srovnávat vrstvy Pt na Pt vytvořené PLD s termicky deponovaným Co na Pt, protože se jedná o různé prvky, je jasné, že rozdíly ve tvarech jsou dány metodou depozice. V případě PLD se vytváří spousta malých a kruhových ostrůvků (obr. 21 - 26), u napařování závisí tvar deponovaných ostrůvků výrazně na teplotě a jejich počet je znatelně menší, jak můžeme vidět z následujících obrázků (28 - 35).

Obrázek 28 ukazuje, že ostrůvky deponované při pokojové teplotě okolo 312 K mají trojúhelníkový tvar a většinou se připojují k okrajům schodů na substrátu. U experimentů s menší depoziční teplotou (tady 200 K) můžeme pozorovat, že trojúhelníkových ostrůvků je více, ale jsou menší, protože se deponované atomy nemohou tak snadno pohybovat. Dále můžeme vidět rozvětvené ostrůvky na obrázku 29, které vytvořil kobalt deponovaný při teplotě 120 K. Jsou to takzvané dendritické ostrůvky. Způsob, jakým rostou díky difuzi, může pomoci porozumět zákonitostem růstu jiných nerovnovážných systémů v přírodě. Při vzrůstu depoziční teploty nastává přímý přechod od dendritických ke kompaktním ostrůvkům [4].

Při stejné depoziční teplotě, ale se vzrůstajícím množstvím deponovaných atomů (větším pokrytí povrchu), počet ostrůvků také vzrůstá, protože další depozice



Obrázek 28: Porovnání tvaru ostrůvků vytvořených atomárně svazkovým napařováním při různých depozičních teplotách. Zde 0,2 ML Co na Pt při pokojové teplotě ($100 \times 100 \text{ nm}^2$). Vpravo detail kobaltového ostrůvku ($20 \times 20 \text{ nm}^2$).



Obrázek 29: Porovnání tvaru ostrůvků vytvořených atomárně svazkovým napařováním při různých depozičních teplotách. Zde 0,2 ML Co na Pt při 200 K ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) a 0,2 ML Co na Pt při 120 K ($100 \times 100 \text{ nm}^2$).

vede k nové nukleaci mezi již existujícími ostrůvky. Při pokračující depozici roste pravděpodobnost zachycení adatomu na ostrůvku a nukleační rychlost klesá zároveň se zvětšujícími se ostrůvky. Nakonec při dostatečně velkém pokrytí substrátu klesá počet ostrůvků, protože díky své zvětšující se rozloze splývají dohromady [2]. Tento vývoj můžeme vidět na obrázcích 30 a 31. Na povrchu pokrytém 0,1 ML kobaltu je větší hustota ostrůvků než na povrchu s nižším pokrytím (také s ohledem na ostrůvky rostoucí na hranách schodů). Ostrůvky se začínají zvětšovat a spojovat se dohromady s dále se zvětšujícím pokrytím, jak je vidět v obrázku s 0,2 ML kobaltu.

6.3.3 Napařování $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt při různých teplotách

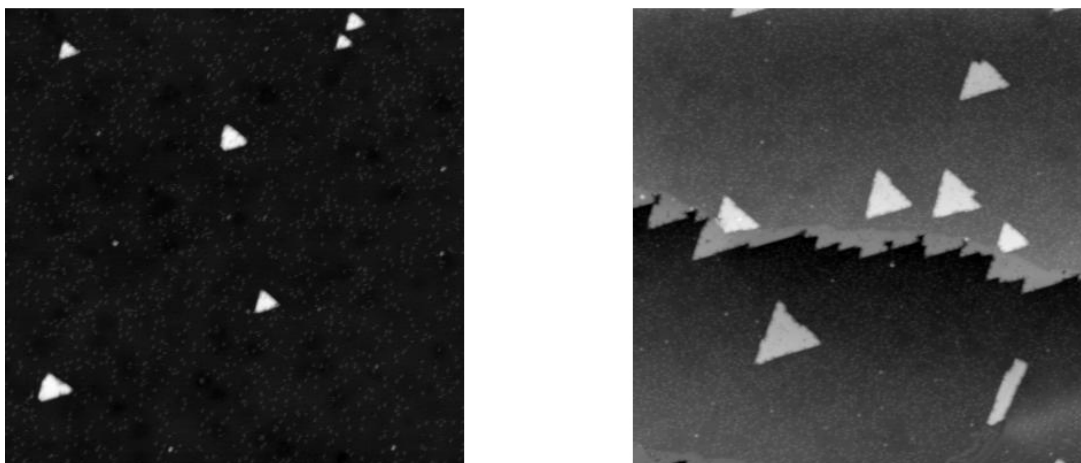
Stejně jako u experimentů s pulzní laserovou depozicí Pt jsme chtěli znát chování malého množství nadeponovaného Co při různých depozičních teplotách. Měření probíhalo na vzorcích připravených při depozičních teplotách 200 K, 120 K, 100 K a 48 K (obr. 32 - 35). Pro zchlazení na tak nízkou depoziční teplotu bylo použito tekuté He. Při měření vzorků deponovaných při dvou nejnižších teplotách bylo také potřeba použít tekuté He ke zchlazení STM na 5 K.

Ukázalo se, že rostoucích ostrůvků je relativně málo dokonce i při docela nízkých teplotách, což značí velkou difuzivitu kobaltových atomů. Pouze po depozici na substrát s teplotou 48 K zůstaly atomy nepohyblivé a byly pozorovány pouze jednotlivé atomy. U tohoto experimentu byl vzorek ještě navíc postupně zahříván v STM (z teploty 5 K), abychom našli teplotu, která způsobí větší pohyblivost atomů takovou, že se začnou utvářet dimery. Při teplotě 60 K se adatomy začínají pohybovat, dochází k tvorbě dimerů (viz obr. 36); tento jev je však při této teplotě velmi ojedinělý. Vyplyvá to z pořízené sekvence několika desítek obrázků o velikosti $45 \times 45 \text{ nm}^2$ měřené na stále stejném místě. Tvorba dimeru je za těchto podmínek vzácná, vypadá to, jakoby jí něco bránilo. Je možné, že tento silný odpor je způsoben dalekodosahovými silami mezi jednotlivými atomy adsorbovanými na platinovém povrchu. Dalekodosahová síla je způsobena povrchovými stavy elektronů, což by mohla být analogie k povrchu Cu [45]. Jistý vliv na pohyblivost mohou mít také nečistoty na povrchu substrátu jako např. kyslík. Při dalším zahřátí vzorku na 70 K je počet ostrůvků evidentně menší, což znamená snadnější vznik dimerů. Co však způsobuje chování kobaltových atomů na povrchu platinového substrátu při nízkých teplotách, ještě musí být prozkoumáno.

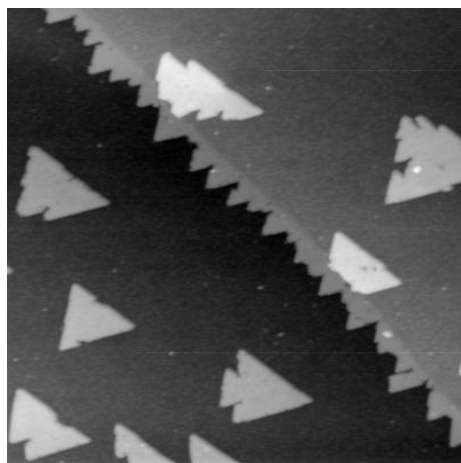
Jak již bylo řečeno v předchozí podkapitole, lze aktivační energii difuze zjistit ze směrnice tzv. Arrheniova grafu, což je závislost $\ln n$ na $1/T$. Konkrétně se aktivační energie dosáhne zlogaritmováním vztahu, který dává do souvislosti počet ostrůvků s difuzním koeficientem [4]

$$n_x \sim e^{\frac{E_1}{3kT}}, \quad (20)$$

pro $i=1$ (stabilní dimery). Aktivační energie difuze se pak vypočítá vynásobením směrnice přímkou faktorem $3k$. Přestože poměr D/F nesplňuje podmínku $D/F > 10^5$,



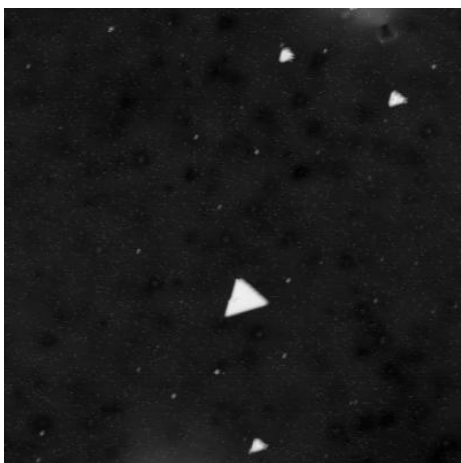
Obrázek 30: Porovnání různého pokrytí povrchu vytvořeného napařováním při 200 K. $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt ($100 \times 100 \text{ nm}^2$) a 0,1 ML Co na Pt ($100 \times 100 \text{ nm}^2$).



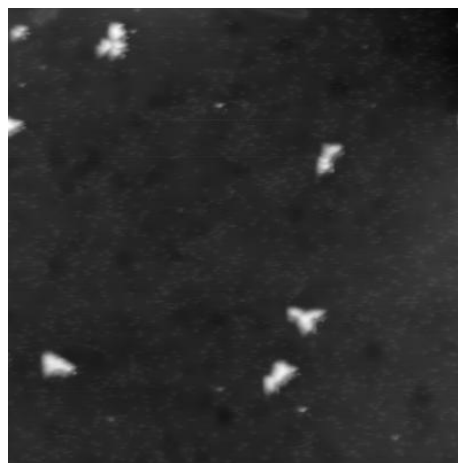
Obrázek 31: Porovnání různého pokrytí povrchu vytvořeného napařováním při 200 K. 0,2 ML Co na Pt ($100 \times 100 \text{ nm}^2$).

byl vyzkoušen postup výpočtu aktivační energie difuze pomocí Arrheniova grafu. Tento poměr je totiž vypočítán s využitím hodnoty pro $E_d = 0,3$ eV z článku od Sabiryanova [46] a existuje podezření, že tato hodnota není správná. Nasvědčuje tomu totiž velká difuzivita Co atomů, což je vidět i z experimentů popsaných výše, která je rozhodně větší než u Pt (s $E_d = 0,26$ eV). Již z toho je jasné, že aktivační energie difuze by měla být menší než u Pt. Tato skutečnost by samozřejmě vedla ke zvětšení poměru D/F a proložení Arrheniova grafu přímkou by mohlo poskytnout správný výsledek. Toto proložení je vidět na obrázku 37. Ze směrnice přímky byla vypočítána způsobem uvedeným výše aktivační energie difuze. Ta vyšla mnohem menší než hodnota $E_d = 0,027$ eV uváděná v literatuře (byť možná nesprávná). Florian Wimmer vypočítal aktivační energii difuze Co na Pt s výsledkem $E_d = 0,105$ eV [47].

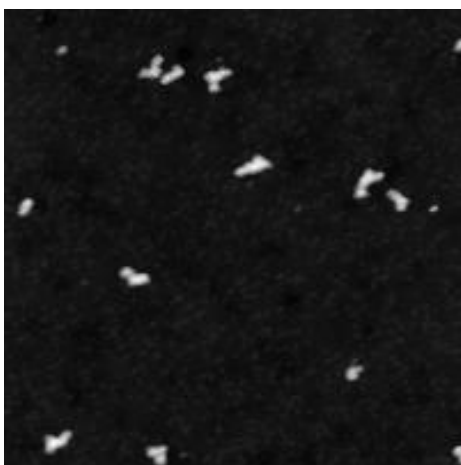
V důsledku nečistot dochází k mnohem pomalejšímu poklesu počtu ostrůvků s rostoucí teplotou, protože všechna místa obsazená nečistotami figurují jako nukleární centra a zvyšující se pohyblivost atomů má vliv pouze na část ostrůvků, jejichž nukleace není ovlivněna nečistotami. Prokládaná přímka je tedy pozvolnější, což směřuje k nižší hodnotě aktivační energie difuze [2]. Jaký tvar má křivka ovlivněná nečistotami je uvedeno na obrázku 37. Experimentální data by pak odpovídala části mezi $1/T_1$ a $1/T_2$. Je velice pravděpodobné, že aktivační energie difuze mohla být snížena nečistotami, protože z důvodu série poruch byl tlak v aparatuře během experimentů s Co zhoršen. Nečistoty na povrchu vzorku jsou ostatně viditelné i na obrázku 36 a je jich mnoho v porovnání s mnohem čistějším povrchem stejného platinového substrátu u PLD depozice Pt. Odchylka posledního bodu od křivky, který byl měřený při 48 K, je způsobena dalším efektem rozebíraným výše.



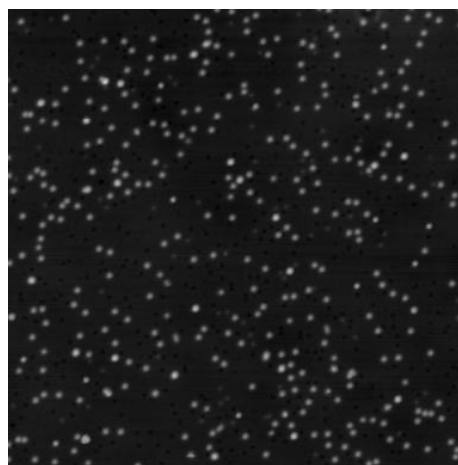
Obrázek 32: TD $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt,
 $T = 200$ K (100×100 nm²).



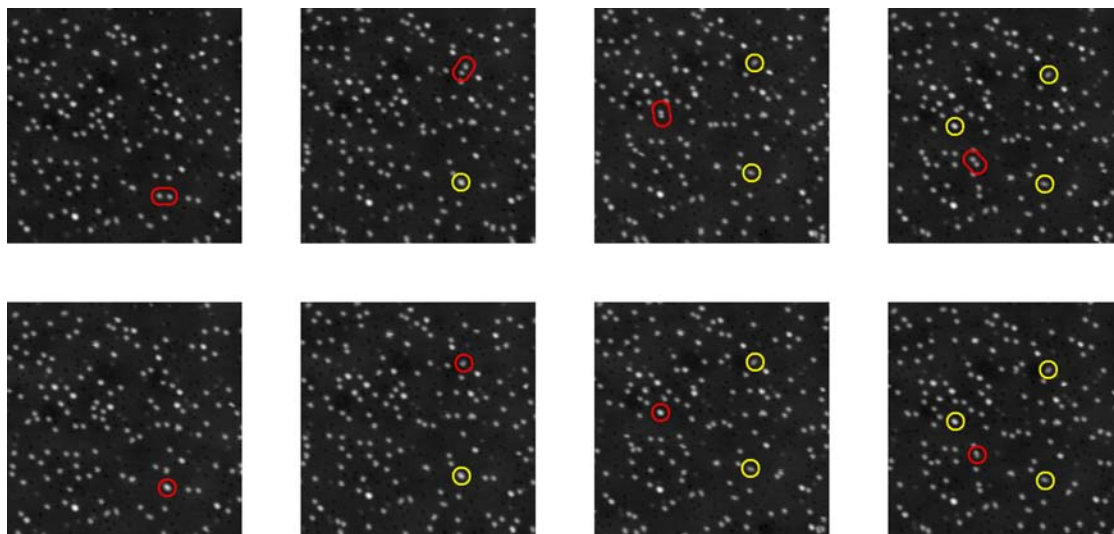
Obrázek 34: TD $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt,
 $T = 120$ K (100×100 nm²).



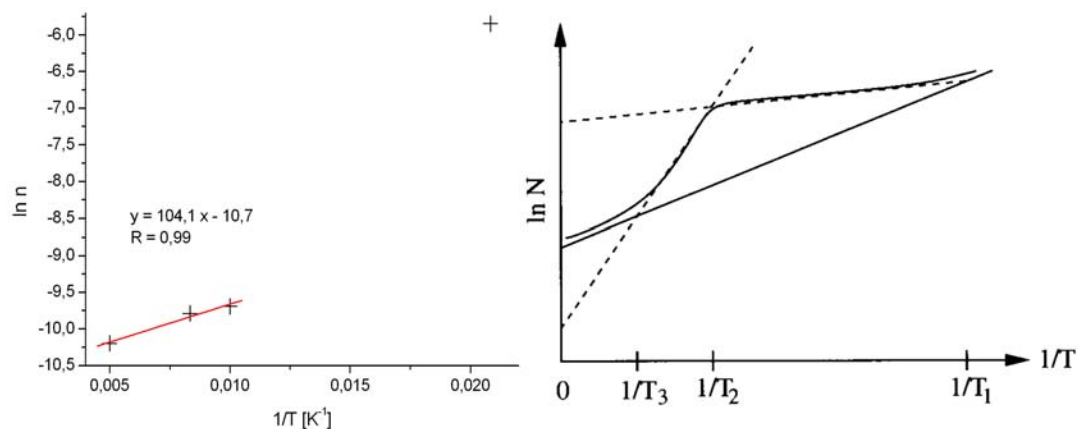
Obrázek 33: TD $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt,
 $T = 100$ K (100×100 nm²).



Obrázek 35: TD $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co na Pt,
 $T = 48$ K (90×90 nm²).



Obrázek 36: Tvorba dimerů při teplotě 60 K na Pt substrátu s vrstvou $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML Co deponovanou při 48 K. Červené kroužky značí právě vznikající dimery, žluté označují dimery již utvořené. Tyto dimery se již nemohou hýbat stejně jako černé atomy kyslíku na povrchu a oxid uhelnatý – světlejší atomy.

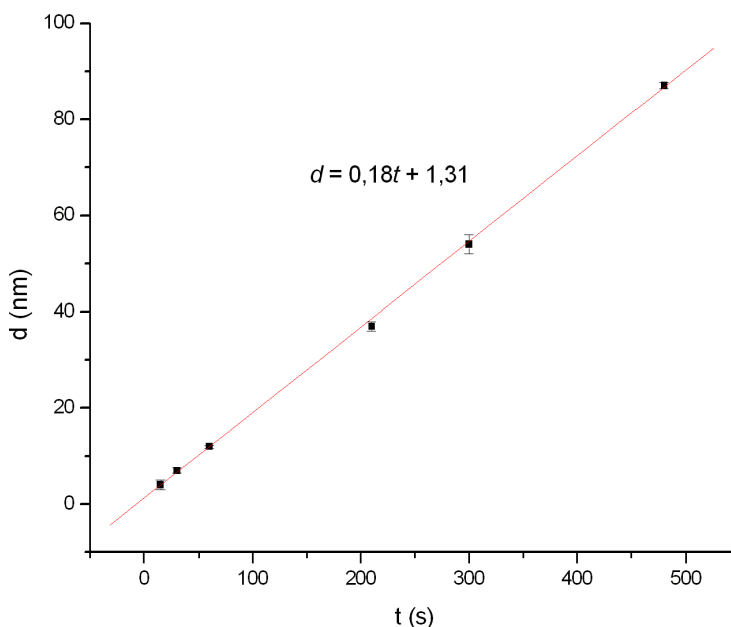


Obrázek 37: Experimentální data získaná při depozici $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML kobaltu při různých teplotách vynesena do Arrheniova grafu (vlevo). Ovlivnění sklonu křivky nečistotami [2] (vpravo).

7 Experimentální práce – příprava graphenu

7.1 Příprava substrátu

Substrát pro výrobu graphenu byl volen s ohledem na optické vlastnosti graphenu, respektive na optické vlastnosti multivrstvy substrát/graphen (viz část 4.6.1). Aby byl graphen dobře kontrastní, musí mít vrstva SiO_2 na křemíku určitou tloušťku. Tato tloušťka bývá tradičně 300 nm, ovšem ještě lépe je graphen viditelný na vrstvě tlusté 90 nm či 280 nm. Vyzkoušeli jsme substráty s tloušťkou 300 nm i 280 nm. Oxidová vrstva byla na tyto tloušťky vyleptána ze silnějšího oxidu (tlustého 400 nm až 1000 nm na různých vzorcích) 2% kyselinou fluorovodíkovou. Rychlost leptání je 0,18 nm/s (10,8 nm/min) jak je patrné ze směrnice grafu (obr. 38). Po leptání byl vzorek očištěn od kyseliny destilovanou vodou a ofouknut dusíkem. Tloušťka vrstvy byla průběžně kontrolována reflektometrií.

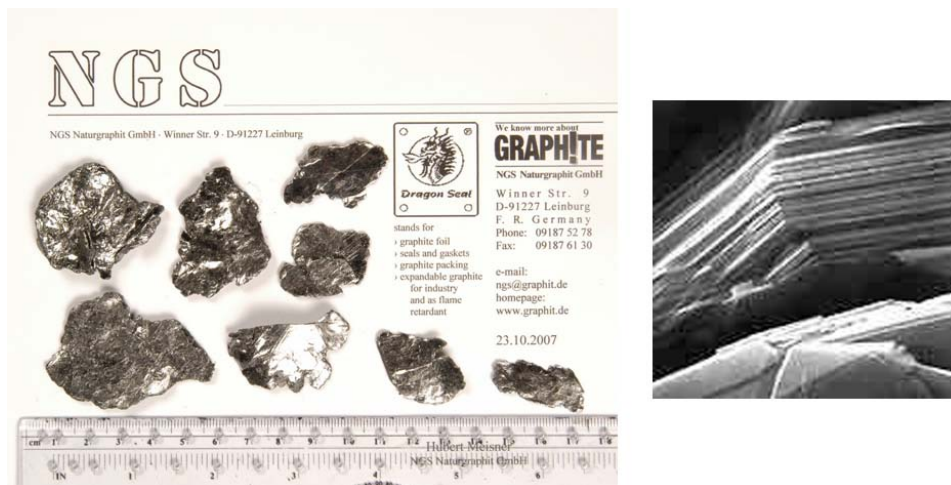


Obrázek 38: Závislost tloušťky odleptané vrstvy SiO_2 na době leptání v 2% roztoku HF.

7.2 Výroba grafitových a graphenových vrstev

Při nanášení grafitových a graphenových vrstev bylo vyzkoušeno několik postupů. Jako zdroj graphenu byly použity grafitové šupinky pocházející z Madagaskaru a Indie dodané firmou NGS Naturgraphit GmbH. Tyto šupinky jsme měli k dispozici ve

dvou velikostech: jako vločkový grafit (*Flake Graphite*) a v podobě větších kamínků o průměru 5 až 10 mm (*Graphenium Flakes*), (obr. 39).



Obrázek 39: Ukázka grafitových kamínků, zde o velikosti větší než 30 mm, a detail grafitové struktury v rastrovacím elektronovém mikroskopu [48].

Cílem bylo nanést na povrch vzorku co nejtenčí grafitovou vrstvu, ideálně jednu monovrstvu, tedy graphen. Nejefektivnějším způsobem se zdá být ten principiálně nejjednodušší: rozštěpit slabé vazby spojující jednotlivé grafitové vrstvy, a tak je osamostatnit. Atomy v grafitových rovinách mají dobrou soudržnost, proto se dají vrstvy snadno "odlupovat".

Vyzkoušeli jsme několik postupů. Některé se od sebe lišily jen mírně, např. pouze počtem opakování jednotlivých úkonů. Před a po nanášení grafitu byly vzorky čištěny v isopropylalkoholu a acetonu. Zde je uveden zjednodušený přehled jednotlivých postupů tak, jak se postupně vyvíjely:

- (1) grafitový kamínek otírán (20×) o vzorek,
- (2) grafitový kamínek otírán naplocho špendlíkem, materiál, který ulpěl, nanesen na vzorek.

Další postupy se lišily jen použitím zdroje grafitu a počtem opakování, uvádíme je zde tedy dohromady:

- (3) lepicí páska posypána grafitovým práškem, sejmut vločkový grafit/materiál z kamínku (3×, 10×), přiložen vzorek,
- (4) lepicí páskou sejmut vločkový grafit/materiál z kamínku (10×, 20×), přiložen vzorek.

Překládáním pásky napůl je možné vrstvy grafitu rozdělovat na tenčí, což bylo zohledněno v dalších postupech:

- (5) lepicí páskou sejmut vložkový grafit/kamínek ($1\times$), překládáním pásky ($10\times$, $20\times$) přerazdělován materiál, přiložen vzorek,
- (6) kamínek přiložen na pásku, odstraněn, překládáním pásky ($10\times$) přerazdělen materiál, přiložen vzorek,
- (7) kamínek přiložen na pásku, odstraněn, překládáním pásky ($10\times$) přerazdělen materiál, páska 10 min uhlazována na vzorku.

Obecně se dá říci, že lepších výsledků bylo dosaženo při použití většího grafitového kamínku (větší plocha, čistější grafit) a lepicí pásky, která navíc při přeložení lepidlymi plochami k sobě umožnila rozdělit grafit napůl. Nejvíce se osvědčila páska s co nejmenším množstvím lepidla standardně používaná na uchycení křemíkových destiček (ze čtyř vyzkoušených druhů). Postupy (1) a (2) se neosvědčily kvůli poškrábání vzorku a malé možnosti ulpení grafitu na povrchu.

Nejllepší postup byl ten poslední (7), kde navíc byla páska 10 minut uhlazována na vzorku. Toto delší ponechání pásky na vzorku se zdá být podstatným krokem v přípravě graphenových vrstev (viz Minkel [49]). V tomto případě se také osvědčilo čištění povrchu v "pirani" (směs H_2SO_4 a H_2O_2 4:1), kterým se odstraní organické nečistoty před vlastním nanesením graphenu. Na obrázku 40 je ukázán tento postup.



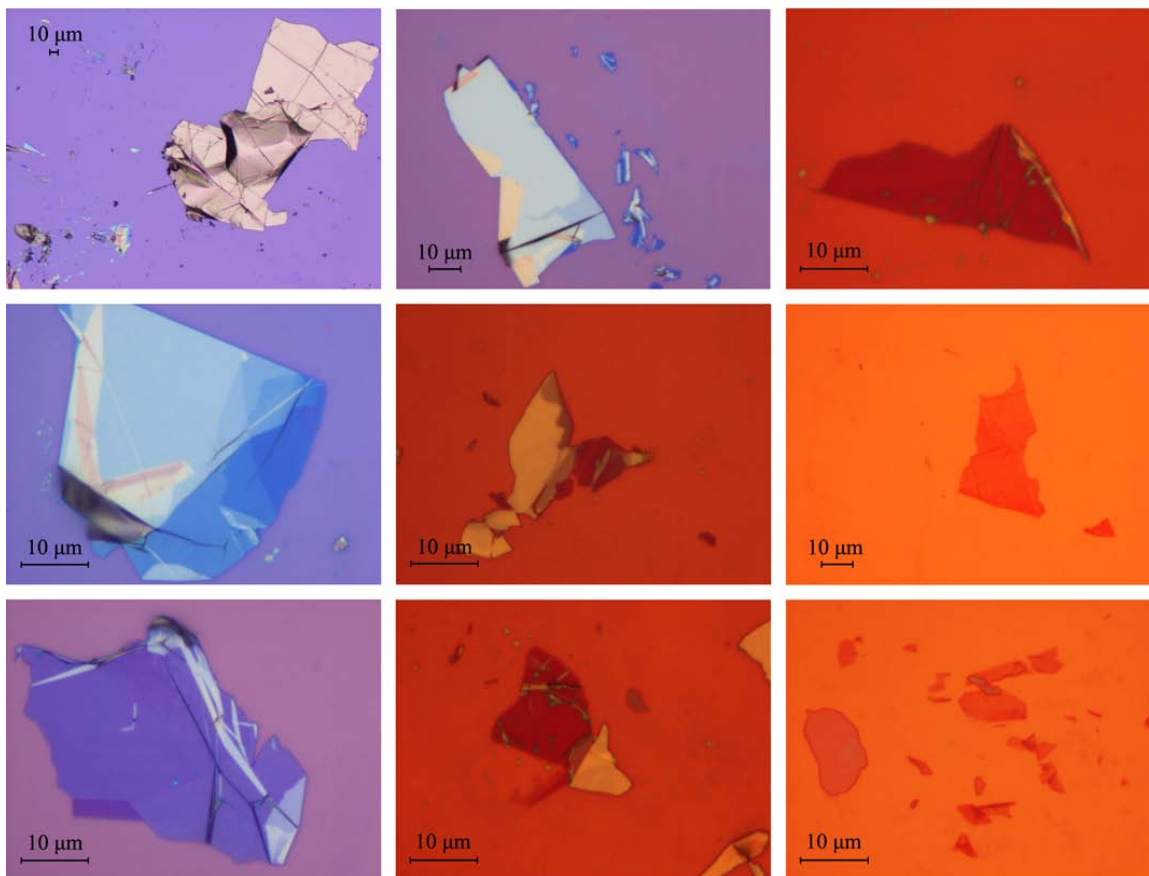
Obrázek 40: Postup při výrobě graphenu pomocí lepicí pásky, převzato z [49].

7.3 Identifikace tenkých grafitových a graphenových vrstev

7.3.1 Optická mikroskopie

Pro nalezení tenkých grafitových vrstev byl každý vzorek pozorován v odraženém světle v optickém mikroskopu Nikon Eclipse L 150. Tento mikroskop má přídavnou CCD kameru a tři vyměnitelné objektivy se zvětšením $10\times$, $50\times$ a $100\times$. Na obrázku 41 jsou ukázány některé příklady vrstev grafitu, které ulpěly na povrchu vzorků.

Tyto obrázky jsou pořízeny na různých vzorcích, které se mírně liší tloušťkou SiO_2 , což je patrné z podkladové barvy. Ta může být v odstínech do fialova (vzorky



Obrázek 41: Šupinky grafitu na povrchu substrátu o různých tloušťkách lišící se v optickém mikroskopu barvou.

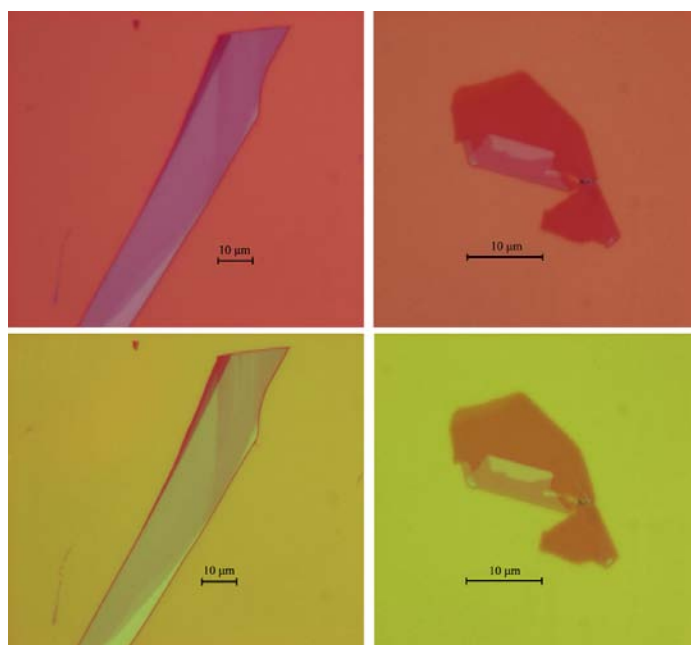
s tloušťkou SiO_2 300 nm) i do červena až oranžova (vzorky s tloušťkou SiO_2 285 nm a 275 nm). Velkou úlohu v barvě substrátu hraje také intenzita osvětlení a nastavené parametry při snímání CCD kamerou, proto uvedená souvislost s hodnotou tloušťky platí pouze do jisté míry. Totéž platí i v případě barvy grafitu, která se s tloušťkou samozřejmě také velmi mění a kde navíc záleží ještě na tloušťce podkladové vrstvy. Obecně se však dá říci, že velice tlustá vrstva grafitu má v odraženém světle zlatou barvu na všech druzích substrátu. Na těch tlustších (s barvou do fialova) se barva s klesajícím počtem vrstev mění na světle modrou a na sytou tmavě modrou, u nejtenčích vrstev barva přechází do modrofialové. U tenčích (červených) substrátů je barva silnějších vrstev spíše modrozelená než jasně modrá a u nejtenčích vrstev barva přechází do červené. V obou případech se nejtenčí šupinka graphenu subjektivně jeví jako průhledná (např. v obr. 41 fotografie ve třetí řadě vpravo a uprostřed). Situaci shrnuje tabulka 1. Co se týče barvy, záleží také na zvětšení, protože červené šupinky se v menším zvětšení jeví jako modré. Při hledání graphenu je tedy důležité používat co největší zvětšení mikroskopu.

Šupinky grafitu byly pozorovány v bílém světle a s použitím zeleného filtru

Tabulka 1: Přehled barev grafitu při různých tloušťkách substrátu.

tloušťka substrátu SiO ₂	grafit velmi tenký	grafit tenký	grafit tlustý
280 nm červený/oranžový	červený	modrozelený	zlatý
300 nm modrý/fialový	fialový	modrý	zlatý

(s maximální propustností na vlnové délce 547 nm a pološířkou 11 nm). Při tloušťce vrstvy SiO₂ 280 nm by měl mít graphen největší kontrast právě v zeleném světle (viz část 4.6.1). Pokud tato pozorování srovnáme (obr. 42), můžeme vidět zvýraznění tenkých částí šupinky pod zeleným světlem, což usnadňuje hledání tenkých vrstev. Z praktické experimentální zkušenosti je však zřejmé, že zelený filtr pro identifikaci jediné monovrstvy graphenu nestačí, protože stejně tak dobře zobrazuje i vícevrstvý graphen. Odlišení jedné monovrstvy by však mělo být možné prostřednictvím porovnávání zobrazení získaného paralelně při použití červeného, modrého a zeleného filtru a jejich interpretaci v kontextu s diagramy rozložení kontrastu vypočítanými pro různé tloušťky grafitové vrstvy.



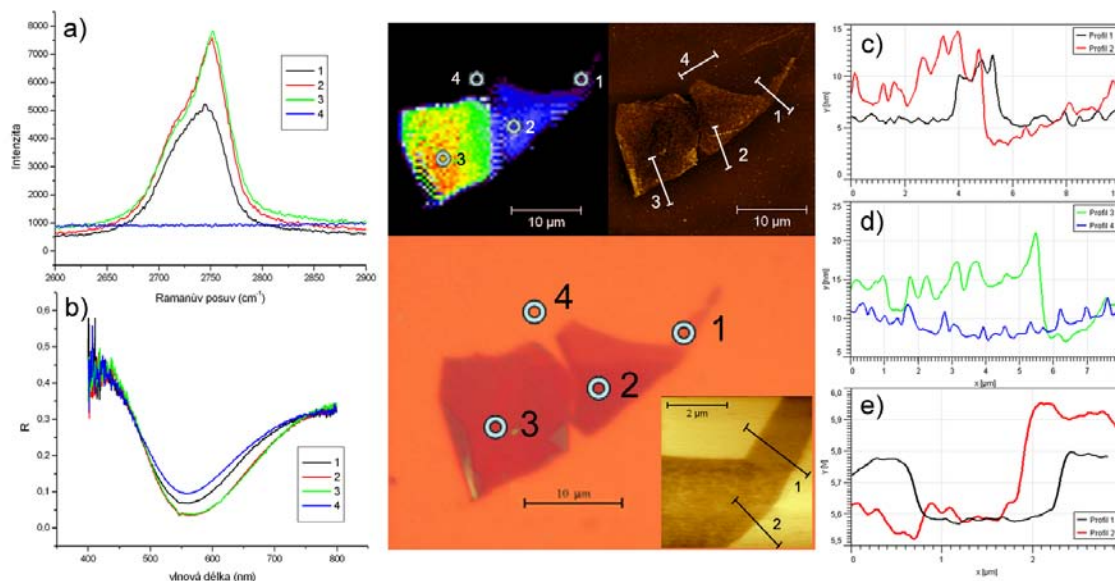
Obrázek 42: Srovnání obrázků z optického mikroskopu při pozorování v bílém světle (nahore) a s použitím zeleného filtru (dole).

Ačkoliv by teoreticky mělo být možné identifikovat tloušťku grafitové vrstvy pomocí barvy, kterou vykazuje při zobrazení optickým mikroskopem, bylo optické zobrazení v provedených experimentech použito pouze pro vytipování poměrně tenkých vrstev, které byly podrobeny další analýze.

7.4 Výsledky měření tloušťek a počtů vrstev vybraných šupinek

7.4.1 Útvar č. 1

Jak bylo zmíněno, pro nalezení nejtenčích připravených grafitových vrstev, bylo použito optického mikroskopu. Pro hrubý odhad tloušťky je barva v optickém zobrazování dostačující, chceme-li však zjistit skutečnou tloušťku a počet vrstev přesněji, pak je třeba použít následující techniky, které přehledně ukazuje obrázek 43. Zde je zachycena jednak Ramanova spektroskopie, která umožňuje určit počet vrstev graphenu, dále reflektometrie a AFM topografie umožňující určit tloušťku. Navíc byly vzorky analyzovány pomocí SKPM pro určení rozložení potenciálu ve vrstvě. Obrázek 43 zachycuje všechny uvedené použité techniky na vybrané šupince, která obsahuje nejtenčí (místo 1), tlustší (místo 2), nejtlustší (místo 3) vrstvu, jakož i pozadí substrátu (místo 4). Na obrázku je na první pohled zřejmá odlišnost v příslušných spektrech a signálech pro místa různé tloušťky, čehož bylo využito a o čemž je podrobněji pojednáváno dále.



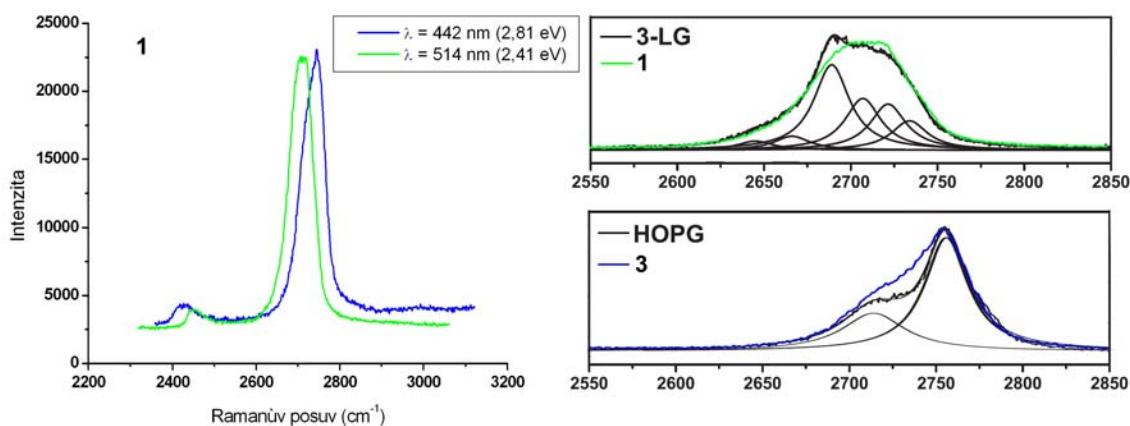
Obrázek 43: Přehledový obrázek s některými výsledky měření různými měřicími techniky. Šupinka byla pozorována v optickém mikroskopu (uprostřed), tloušťky byly měřeny Ramanovou spektroskopií (a), reflektometrií (b), AFM (c,d) a SKPM (e).

Mikro-Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla měřena na dvou zařízeních, u obou se jednalo o tzv. "Micro-Raman technique", kde je laser fokusován na vzorek mikroskopem. Jeden přístroj se nachází na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně a jedná se o spektroskop Renishaw řady inVia. Použit byl argonový laser o vlnové délce 514 nm

a výkonu 20 mW. Stopa byla na vzorek zfokusována objektivem zvětšujícím $50\times$ na velikost $2\text{ }\mu\text{m}$. Druhý přístroj z Fyzikálního ústavu AV ČR v Praze (je taktéž produktem firmy Renishaw z řady inVia) umožňuje navíc měření map, kde je v každém bodě obrázku skryta informace o Ramanově spektru, a také kombinaci měření spekter s měřením AFM. He-Cd laser měl vlnovou délku 442 nm a výkon 60 mW. Stopa měla velikost $0,5\text{ }\mu\text{m}$ (použitý objektiv měl zvětšení $100\times$) a stejná byla i vzdálenost mezi jednotlivými body v měřených mapách.

Změřená Ramanova spektra byla vyhodnocena srovnáním se spektry pro různé počty graphenových vrstev, která jsou uvedena ve studii od Malarda [27]. Tento postup byl zvolen jednak kvůli neúplnému popsání dílčích píků pásu G' v literatuře a tedy nemožnosti srovnání naftitovaných spekter, jednak protože se toto fitování v různých člancích značně liší. Jedinou jistotou je získání spektra pro jednovrstvý graphene, u kterého je pás G' tvořen pouze jednou Lorentzovskou křivkou. Ostatní spektra pro dvě a více vrstev graphenu se liší tvarem, šířkou a mírně také polohou. Těchto znaků bylo využito pro identifikaci počtu vrstev v změřených spektrech.



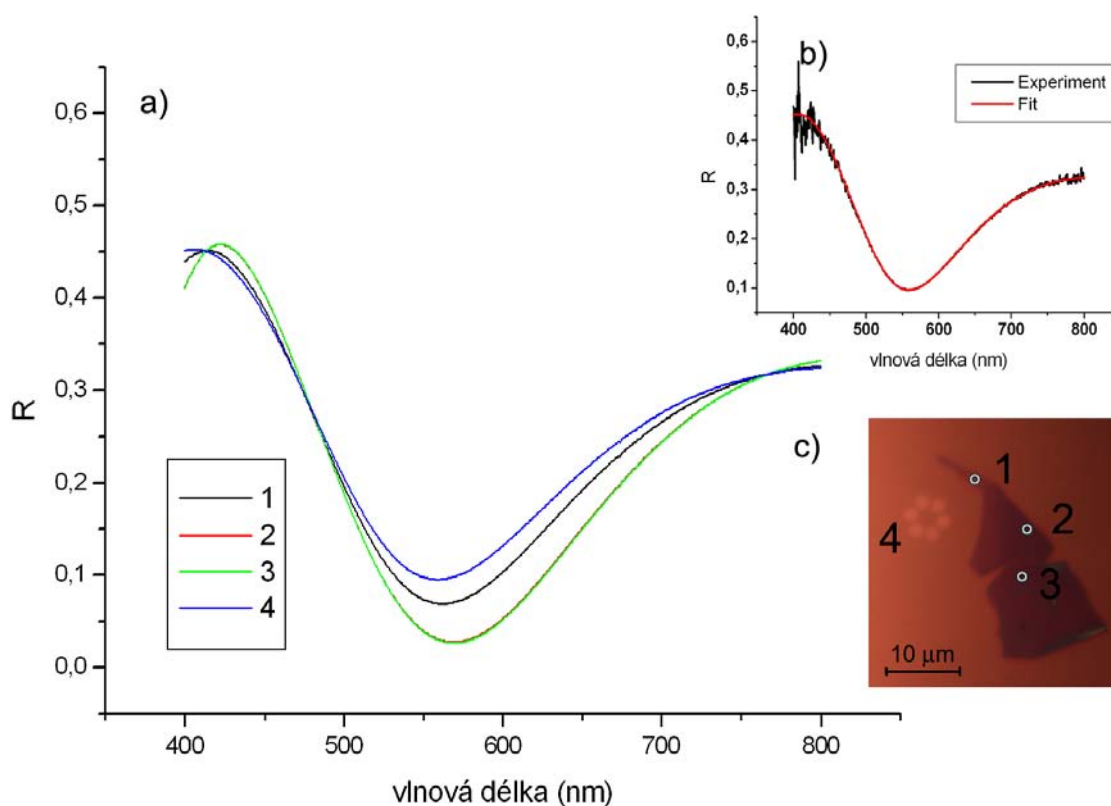
Obrázek 44: Srovnání Ramanových spekter pro různé energie laseru (vlevo), určení počtu vrstev z tvaru spektra (vpravo).

Na obrázku 44 je ukázáno srovnání některých naměřených Ramanových spekter. Vlevo je demonstrován posuv píků G' a G^* , který je popsán v části 4.6.3. Je vidět, že se vzrůstající energií laseru (menší vlnovou délkou) se pás G' posouvá k větším frekvencím doprava, pás G^* se posouvá opačným směrem. Tato dvě spektra pocházejí z měření v bodě 1 označeném na obrázku 43 v mapě Ramanových spekter. Tato spektra byla získána pomocí rastrování vzorkem; barevná škála jednotlivých bodů odpovídá intenzitě píků resp. ploše pod křivkou píku. Na obrázku 44 vpravo jsou uvedena dvě spektra srovnaná s tvarem Ramanových pásů. Horní pochází z měření

laserem o vlnové délce 514 nm z místa označeného jako 1. Spektrum odpovídá jak polohou, tak tvarem pásu G' pro tři grafitové vrstvy. Spodní spektrum pochází z polohy číslo 3 na vzorku z měření laserem o vlnové délce 442 nm. Je vidět posun pásu doprava a tvar, který se blíží tvaru pásu objemového grafitu. Spektrum již nemá hladkou vzrůstající část jako čtyři vrstvy grafitu (viz obr. 15), pozvolně se tvaruje. Pokud bychom postupně navyšovali počet vrstev, byl by schod v levé části spektra čím dál více patrný. Spektrum z bodu 2 je velice podobné předchozímu, proto není znovu uvedeno.

Mikroreflektometrie

Další technikou, kterou byly vybrané tenké vrstvy měřeny byla mikroreflektometrie. Pro měření byl použit vláknový reflektometr, jehož hlavní součástí je reflexní sonda, která byla umístěna do zobrazovací roviny mikroskopu Nikon L 150. Tím bylo dosaženo zfokusování stopy šesti osvětlovacích vláken, mezi nimiž se nachází jedno vlákno vyčítací. Při použití objektivu zvětšujícího $100\times$ je průměr kruhové plochy, na níž je měřeno spektrum, $6\text{ }\mu\text{m}$.

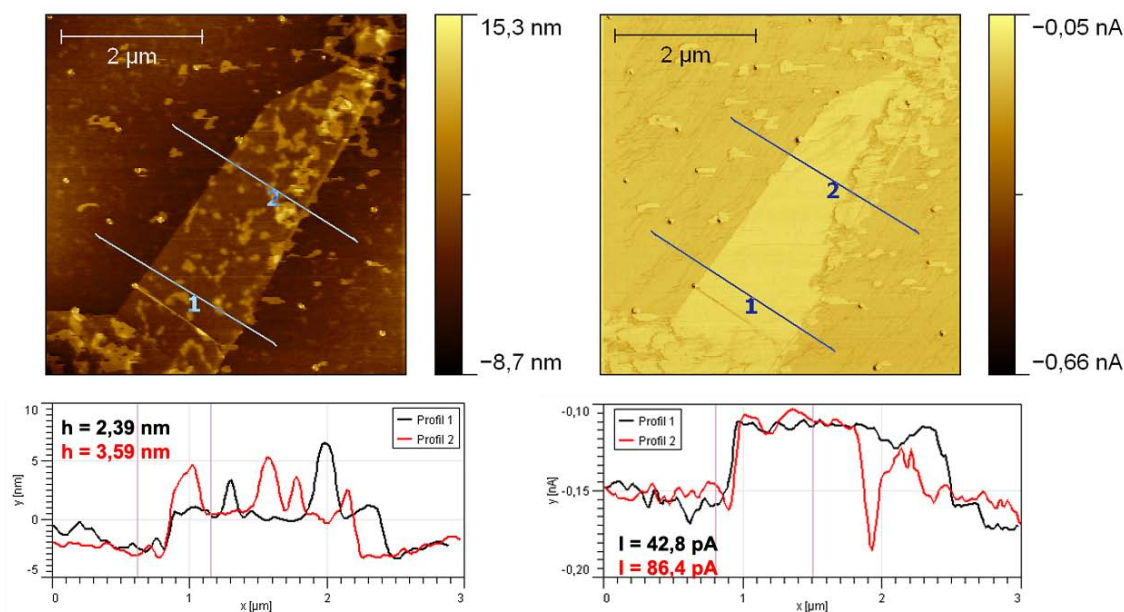


Obrázek 45: Odrazivost měřená na různých místech na šupince (c), fity spektra získané pomocí programu Spektra3 (b) a jejich srovnání (a). V grafu (a) křivka 2 téměř splývá s křivkou 3.

Byla měřena relativní odrazivost grafitových vrstev vůči vrstvě SiO_2 tlusté 285 nm na křemíkovém substrátu, která byla poté nařazována v rozsahu vlnových délek od 400 nm do 800 nm. Pro nařazování byl použit program Spektra3 vytvořený na ÚFI FSI [30]. Na obrázku 45 jsou ukázány namodelované křivky odrazivosti čtyř spekter (a); naměřená spektra jsou nařazována s velice dobrou shodou – maximální suma čtverců odchylek modelové křivky byla 0,22 v případě spekter č. 1 a 2 (b). Tato spektra pochází ze čtyř bodů označených na obrázku 45 (c), kde je také vidět stopa šesti osvětlovacích vláken. Odrazivost v grafu je vztažena ke křemíkovému substrátu (převáděno programem). Čím je vrstva tlustší, tím se minimum odrazivosti prohlubuje a posouvá k větším vlnovým délkám. Pro polohu 1 (nejtenčí část grafitové vrstvy) vychází tloušťka $t = (0,72 \pm 0,02)$ nm.

Mikroskopie atomárních sil a příbuzné techniky

Topografie povrchu byla měřena s využitím mikroskopů NTEGRA Prima (NT-MDT) a Autoprobe CP-R (Veeco).

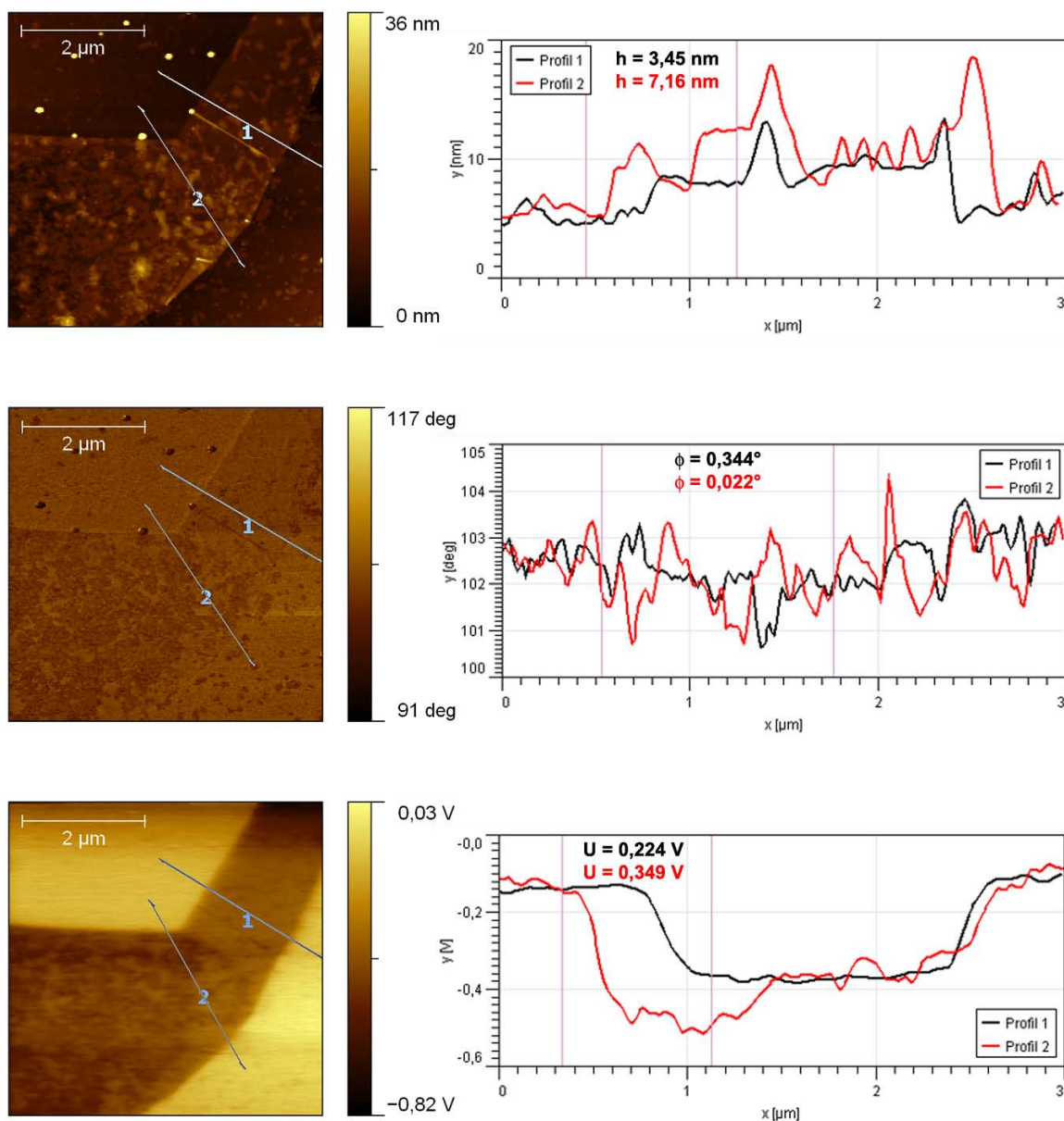


Obrázek 46: Topografie (vlevo) a LFM signál (vpravo) s ukázkou vyznačených profilů.

Data byla pořízena v kontaktním i bezkontaktním režimu AFM, pomocí mikroskopie laterálních sil a v některých případech byly měřeny také elektrostatické síly a povrchový potenciál. Na obrázku 46 je ukázán detail struktury v nejtenčím místě šupinky, tj. v pravém horním výběžku (v orientaci jako na obrázku 43). Nejprve je ukázána povrchová topografie, pak signál mikroskopie laterálních sil ve stejném místě. Z profilů v příslušných místech lze odhadnout výšku vrstvy na 2,4 nm

a 3,6 nm. V topografii jsou na grafitové vrstvě vidět ostrůvky, které však nejsou patrné v laterálních silách. Ty svou výškou převyšují grafitovou vrstvu o 4 i 6 nm. Protože LFM je citlivá na změnu třecích sil, která může být způsobena odlišností materiálu, patrně se jedná o grafit – buďto části další vrstvy nebo zvlnění vrstvy původní.

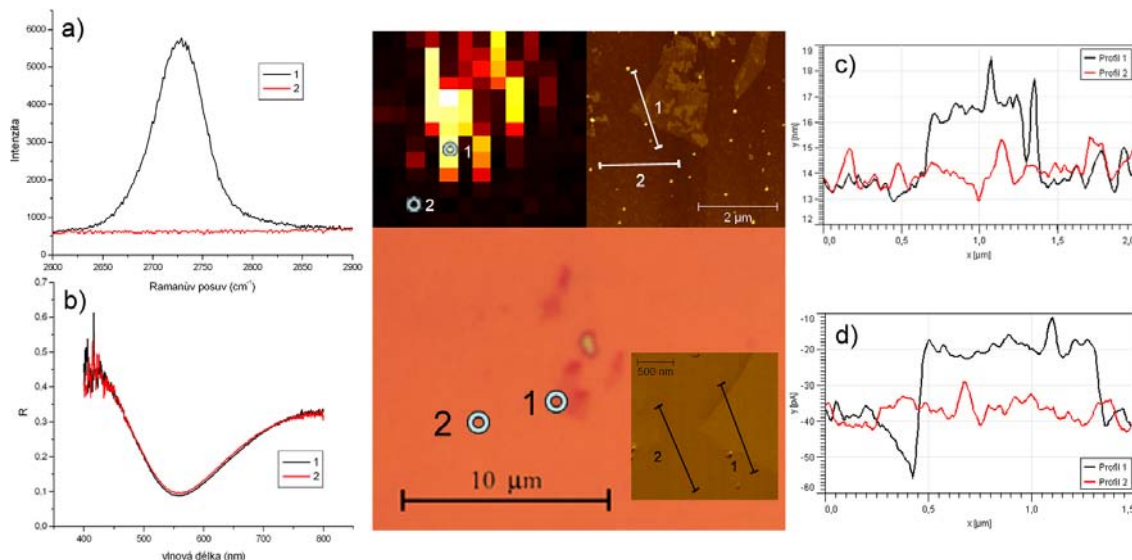
Na obrázku 47 je zobrazení stejného místa pomocí dalších sondových technik. Zde je postupně od shora dolů zachycena AFM topografie, EFM a SKPM zobrazení. V EFM není vidět žádný rozdíl mezi SiO_2 a grafitovou vrstvou, kdežto povrchový potenciál se mění znatelně. Vrstva má menší potenciál než okolní substrát, který se na zmiňovaných ostrůvcích ještě snižuje. Právě pokles povrchového potenciálu v místě ostrůvků by mohl být další důkazem, že ostrůvky nejsou nečistotami, ale souvisejí s původní grafitovou vrstvou, neboť ta se vyznačuje velkou vodivostí, která umožňuje snadné odvedení případného elektrostatického náboje. Zde je třeba zdůraznit, že na měřeném vzorku se nacházejí ještě jiné (podstatně vyšší) ostrůvky (viz obr. 47). Tyto však mají s vysokou pravděpodobností charakter nečistot.



Obrázek 47: Detail šupinky naměřený pomocí AFM (nahore), EFM (uprostřed) a SKPM (dole). Odpovídající profily ukazují topografii, elektrostatické síly a průběh potenciálu.

7.4.2 Útvar č. 2

Dalším útvarem, který bude podrobněji rozebrán, je šupinka na obrázku 48. Ačkoli je svou rozlohou velmi malá byla vybrána, protože se jeví jako velice tenká.



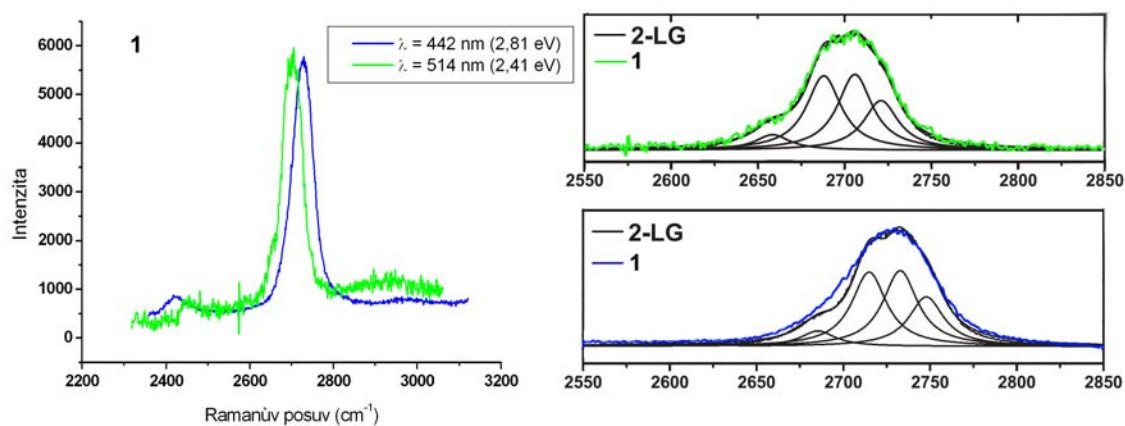
Obrázek 48: Přehledový obrázek s uvedením některých výsledků měření různými měřicími technikami. Šupinka byla pozorována v optickém mikroskopu (uprostřed), tloušťky byly měřeny Ramanovou spektroskopií (a), reflektometrií (b), AFM (c) a LFM (d).

Mikro-Ramanova spektroskopie

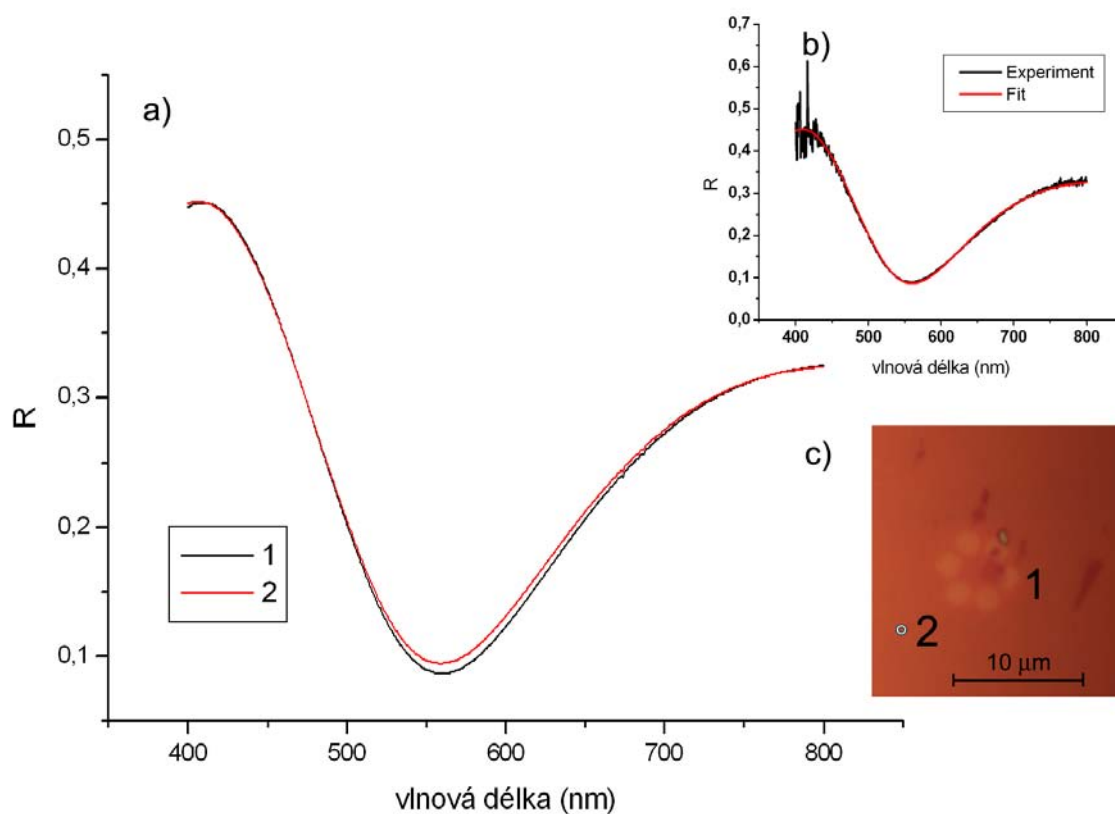
Na šupince byla změřena mapa Ramanových spekter, která je uvedena na obrázku 48. Jedno vybrané spektrum je ukázáno na obrázku 49 (modrou barvou) a je jako v předchozím případě srovnáno se spektrem z laseru o vlnové délce 514 nm. Posuv píků vůči sobě díky rozdílné vlnové délce laseru je patrný. Vpravo je ukázáno, že uvedená spektra velmi dobře odpovídají modelu pro dvojvrstvý graphen.

Mikroreflektometrie

Odrazivost šupinky můžeme srovnat s odrazivostí substrátu bez vrstvy. Tato naměřená spektra se liší jen velice málo, což také svědčí o její velmi malé tloušťce (viz obr. 48). Na obrázku 50 jsou ukázány výsledky fitování programem Spektra3 (a) a místa, ve kterých byla naměřena spektra (c). Toto fitování velmi dobře odpovídá naměřeným spektrům – maximální suma čtverců odchylek modelové křivky je 0,13 v případě spektra č. 1 (b). Tloušťka vrstvy, která byla vypočítána, je $t = (0,435 \pm 0,014)$ nm.



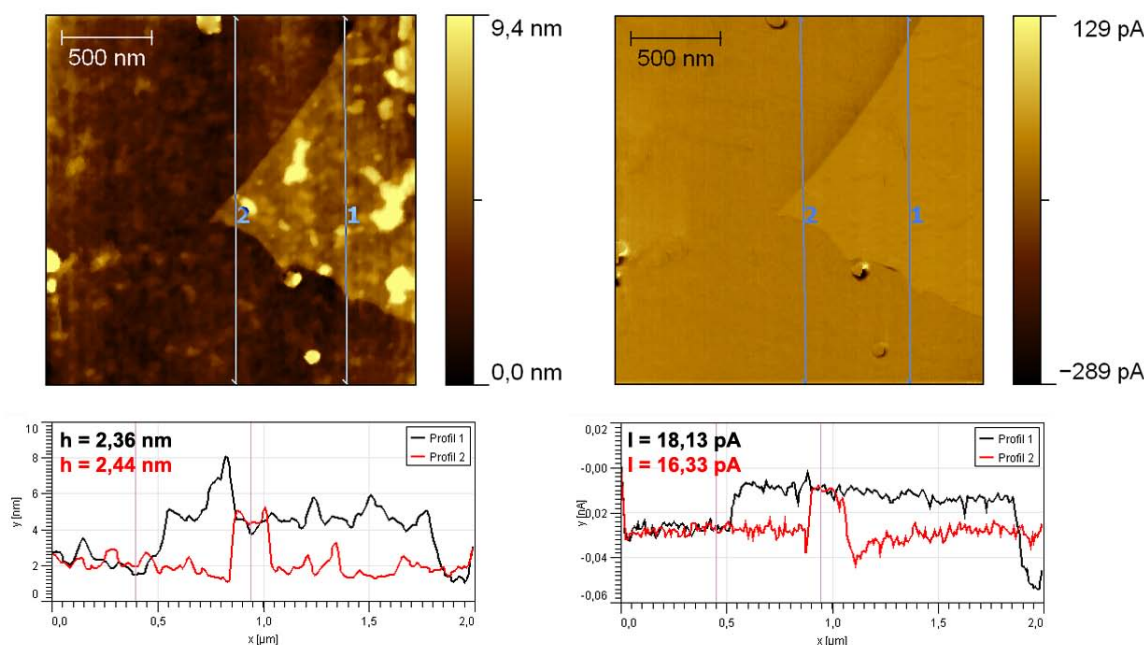
Obrázek 49: Srovnání Ramanových spekter pro různé energie laseru (vlevo) a určení počtu vrstev z tvaru spektra (vpravo).



Obrázek 50: Odrazivost šupinky a SiO_2 nafitovaná pomocí programu Spektra3 (a) s velmi dobrou shodou (b). Místa na povrchu, v nichž byla uvedená spektra měřena (c).

Mikroskopie atomárních sil a příbuzné techniky

Na obrázku 51 je uveden detail struktury změřený v kontaktním režimu AFM a pomocí LFM. Jako v předchozím případě jsou v topografii patrné výstupky, které v mikroskopii laterálních sil vidět nejsou. Výška vrstvy v naznačených profilech je $h = 2,36$ nm a $h = 2,44$ nm.



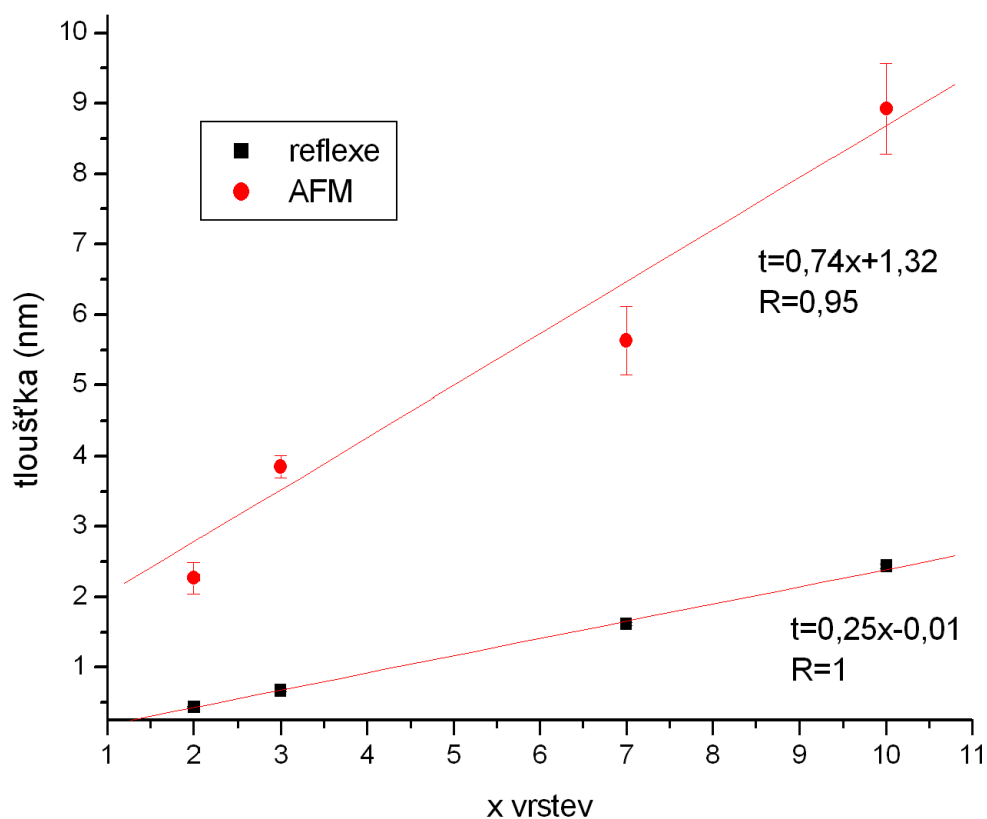
Obrázek 51: Topografie útvaru č. 2 a obrázek pořízený LFM s ukázkou vyznačených profilů.

Hodnoty tloušťek změřené různými technikami

V tabulce 2 jsou shrnuty tloušťky změřené AFM a reflektometrií a počty vrstev určené Ramanovou spektroskopií (nejen z výše uvedených vrstev). Z hodnot, u nichž známe počet vrstev z měření Ramanovou spektroskopií (měření č. 1 – 5), můžeme spočítat tloušťku jedné graphenové vrstvy. Průměrná tloušťka této vrstvy je v případě měření reflektometrem $t_{\text{refl}} = (0,221 \pm 0,004)$ nm, pro měření AFM vychází tloušťka jedné vrstvy $t_{\text{AFM}} = (1,19 \pm 0,07)$ nm. Z těchto údajů můžeme odhadnout počet vrstev grafitu v měřeních, která jsou v tabulce označena čísly 6 a 7. U nich nejsme schopni Ramanovou spektroskopií určit počet vrstev, víme jen, že jsou to více než čtyři vrstvy. V měření č. 6 by se tedy mohlo jednat o 7 vrstev, v měření č. 7 o 10 vrstev. Tloušťky vrstev, které jsou změřeny reflektometrií a atomární silovou mikroskopií, jsou vyneseny do grafu na obrázku 52 v závislosti na počtu vrstev (naměřených Ramanovou spektroskopií i odhadnutých).

Tabulka 2: Počet vrstev určený Ramanovou spektroskopií a tloušťky vrstev naměřené reflektometrií a AFM.

č.	Raman	reflexe	AFM
1	2	$0,436 \pm 0,014$	$1,6 \pm 0,6$
2	2	$0,47 \pm 0,02$	$2,24 \pm 0,14$
3	2	$0,401 \pm 0,017$	$2,98 \pm 0,27$
4	3	$0,627 \pm 0,015$	$4,6 \pm 0,3$
5	3	$0,72 \pm 0,02$	$3,10 \pm 0,09$
6	> 4	$1,62 \pm 0,02$	$5,6 \pm 0,5$
7	> 4	$2,44 \pm 0,03$	$8,9 \pm 0,6$



Obrázek 52: Závislost tloušťky vrstvy změřené reflektometrií a AFM na počtu grafenových vrstev.

8 Závěr

Tato diplomová práce se zabývala vytvářením tenkých vrstev – v jednom případě epitaxním růstem Pt a Co na Pt(111), v případě druhém přípravou graphenu pomocí mechanického odlupování.

Epitaxními metodami byly deponovány vrstvy Pt a Co na Pt(111), které měly pokrytí nižší než je jedna atomová vrstva, řádově setiny monovrstvy, a na nich byla zkoumána nukleační teorie tzv. Onset metodou. Pulzní laserovou depozicí vznikaly vrstvy Pt na Pt(111) o tloušťce $1,4 \cdot 10^{-2}$ ML, kde se při každém experimentu měnily depoziční parametry jako teplota substrátu a energie částic uvolněných laserem z terče. Po každém experimentu byl vzorek zkoumán pomocí nízkoteplotního rastrovacího tunelového mikroskopu. Byla počítána hustota vzniklých ostrůvků na povrchu a porovnávána s teoreticky vypočítanou nukleační křivkou. Ukázalo se, že této nukleační křivce odpovídají pouze některé experimenty s nízkou energií částic okolo 150 eV. Částice s energií vyšší mohly povrch substrátu poškodit a zapříčinit vznik nových nukleačních center. Díky tomu zde byla pozorována větší hustota ostrůvků. Kobalt byl deponován na platinu Pt(111) atomárně svazkovým napařováním. Byly vytvářeny vrstvy o tloušťce $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML až 0,2 ML při různých depozičních teplotách (48 K až 312 K). Byly zkoumány rozdíly ve tvarech a množstvích ostrůvků, které vznikaly právě vlivem teploty či množství deponovaného Co. Z experimentů, u kterých bylo deponováno $4,2 \cdot 10^{-3}$ ML, byl vytvořen Arrheniův graf. Z jeho směrnice byla počítána aktivační energie difuze, protože existuje podezření, že hodnota $E_d = 0,3$ eV uváděná v literatuře je nesprávná. Tato aktivační energie vyšla $E_d = 0,027$ eV, z průběhu křivky je ale zřejmé, že hodnota je značně ovlivněna nečistotami (zdá se být nižší). Experiment provedený při 48 K ukazuje možnou existenci dalekodosahových sil mezi atomy Co na Pt substrátu.

Graphen, což je jedna atomární rovina grafitu, byl vytvářen tzv. metodou *Scotch tape*, tedy odlupováním vrstev grafitového krystalu pomocí lepicí pásky. Tyto vrstvy byly nanášeny na substrát tvořený 280 až 300 nm silnou vrstvou SiO_2 na Si a bylo vyzkoušeno množství postupů, z nichž byl vybrán optimální. Vrstvy byly nejprve hledány v optickém mikroskopu a jejich tloušťky byly měřeny reflektometrií a atomární silovou mikroskopií. Ramanova spektroskopie pak byla používána pro stanovení počtu atomárních rovin vrstev. Ze zjištěných tlouštěk a počtu atomárních rovin byla vypočítána průměrná tloušťka jedné vrstvy, která činila pro měření reflektometrem $t_{\text{refl}} = (0,221 \pm 0,004)$ nm a pro měření AFM $t_{\text{AFM}} = (1,19 \pm 0,07)$ nm. Odlišnost ve stanovených tloušťkách se nepodařilo vysvětlit. Určitý vliv může mít jiná fyzikální podstata měření pomocí reflektometrie a AFM.

9 Reference

- [1] LÜTH, H.: Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Berlin: Springer Verlag, 2001. p. 559. ISBN 3-540-42331-1.
- [2] MICHELY, T., KRUG, J.: Islands, Mounds and Atoms. Berlin: Springer Verlag, 2004. p. 313. ISBN 3-540-40728-6.
- [3] OURA, K., *et al.*: Surface science: an introduction. Berlin: Springer Verlag, 2003. p. 440. ISBN 3540005455.
- [4] BRUNE, H.: Microscopic view of epitaxial metal growth: nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31, 1998, p. 121-229. ISSN 0167-5729.
- [5] BARTH, J. V., COSTANTINI, G. AND KERN, K.: Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature*, Vol. 437, 2005, p. 671-679. ISSN 0028-0836.
- [6] BOTT, M., *et al.*: New Approach for Determination of Diffusion Parameters of Adatoms. *Physical Review Letters*, 76, 8, 1996, p. 1304. ISSN 0031-9007.
- [7] BLAŽEJ, J.: Nd:YAG laser v režimu volné generace a Q-spínání. [Praktikum z laserové techniky.] Praha: ČVUT, FJFI, <http://people.fjfi.cvut.cz/blazejos/public/ul1.pdf> 27.4.2009.
- [8] ŠULC, J.: Lasery a jejich aplikace.[Informativní text.] Praha, Pls laser systems, 2002, <http://www.plslaser.cz/pdf/lasery.pdf>.
- [9] KREBS, H. U, *et al.*: Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique. *Advanced in Solid State Physics*, Vol. 43, 2003, p. 505-517. ISSN 1617-5034.
- [10] SCHMID, M.: Pulsed Laser Deposition: Surface Processes and Structures. [Application for a research project grant.] Wien: Technische Universität, Institut für allgemeine Physik, 2004. p. 23.
- [11] ANDOR TECHNOLOGY: Pulsed Laser Deposition (PLD) and Plasma Plume Investigations. <http://www.andor.com/learn/applications/?docid=66> 27.7.2008.
- [12] OMICRON INSTRUMENTS FOR SURFACE SCIENCE: EFM Evaporators. prospekt, www.omicron.de, EFM-700-V03/10.05, 3.5.2009.

- [13] KATSNELSON, M. I.: Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, Vol. 10, No. 1-2, 2007, p. 20-27. ISSN 1369-7021.
- [14] NOVOSELOV, K. S., *et al.*: Two-Dimensional Atomic Crystals. *PNAS*, Vol. 102, No. 30, 2005, p. 10451-10453. ISSN 1091-6490.
- [15] GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials*, Vol. 6, 2007, p. 183-191. ISSN 1476-1122.
- [16] CASTRO NETO, A. H., *et al.*: The electronic properties of graphene. *Reviews Of Modern Physics*, Vol. 81, No. 1, 2009, p. 109-162. ISSN 1539-0756.
- [17] MEYER, J. C., *et al.*: The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, Vol. 446, 2007, p. 60-63. ISSN 0028-0836.
- [18] ORLITA, M.: Osobní sdělení, Národní laboratoř vysokých magnetických polí, CNRS, Grenoble, Francie.
- [19] GEIM, A. K., KIM, P.: Carbon Wonderland. *Scientific American*, 2008, p. 90-97. ISSN 0036-8733.
- [20] LEE, C., *et al.*: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, Vol. 321, Iss. 5887, 2008, p. 385-388. ISSN 0036-8075.
- [21] BOOTH, T. J., *et al.*: Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. *Nano Letters*, Vol. 8, Iss. 8, 2008, p. 2442-2446. ISSN 1530-6992.
- [22] GEIM, A., K., MACDONALD, A., H.: Graphene: Exploring carbon flatland. *Physics today*, 2007, p. 35-41. ISSN 0031-9228.
- [23] FUHRER, A. *et al.*: Electronic properties of nanostructures defined in GaAlAs heterostructures by local oxidation. *Superlattices and Microstructures*, Vol. 31, No. 1, 2002, p. 19. ISSN 0749-6036.
- [24] BERGER, C., *et al.*: Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, Vol. 312, Iss. 5777, 2006, p. 1191-1196. ISSN 0036-8075.
- [25] BLAKE, P., *et al.*: Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, Vol. 91, Iss. 6, 2007, p. 2707-2710. ISSN 0003-6951.

- [26] ŘIHÁČEK, T.: *Udržování kryostatických podmínek při měření*. [Bakalářská práce.] Brno: Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2008. 94 s.
- [27] MALARD, L. M., *et al.*: Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, Vol. 473, 2009, p. 51-87. ISSN 0370-1573.
- [28] PARK, J. S., *et al.*: G' band Raman spectra of single, double and triple layer graphene. *Carbon*, Vol. 47, 2009, p. 1303–1310. ISSN 0008-6223.
- [29] GRAY, A., *et al.*: Optical detection and characterization of graphene by broadband spectrophotometry. *Journal Of Applied Physics*, 104, 2008, 053109. ISSN 0021-8979.
- [30] URBÁNEK, M.: *Reflektometrie: vývoj a aplikace zařízení*. [Dizertační práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2007. 96 s.
- [31] MIRONOV, V. L.: Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. [The textbook for students of the senior courses of higher educational institutions], Nizhniy Novgorod, 2004. 98 s.
- [32] HALLIDAY, D., *et al.*: Fyzika: Moderní fyzika Brno: Vutium, Prometheus, 2001. p. 1254. ISBN 80-214-1868-0.
- [33] BARTOŠÍK, M.: *Aplikace AFM/STM v oblasti nanotechnologií*. [Diplomová práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2003. 96 s.
- [34] OMICRON INSTRUMENTS FOR SURFACE SCIENCE: Low Temperature UHV STM. prospekt, *www.omicron.de*, V02/05.2000, 16.5.2008.
- [35] BINNIG, G., QUATE, C. F. AND GERBER, CH.: Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, Vol. 56, No. 9, 1986, p. 930-933. ISSN 0031-9007.
- [36] SARID, D.: Scanning Force Microscopy. Optical Science Center, Oxford University Press, 1994. p.262. ISBN 0-19-509204-X..
- [37] BORTLOVÁ, Z.: *Příprava nanostruktur pomocí metody AFM*. [Bakalářská práce.] Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2007. 31 s.
- [38] TM MICROSCOPES CORPORATION: AutoProbe CP-Research User's Guide Part I: Basic Imaging Techniques. Uživatelská příručka, *Microscopes Veeco*

Metrology Group, 2001.

- [39] NTEGRA PROBE NANOLABORATORY: Performing measurements. Uživatelská příručka, *NT-MDT*, 2007.
- [40] BUCHSBAUM, A., *et al.*: Time-of-flight spectroscopy of the energy distribution of laser-ablated atoms and ions. *Review of Scientific Instruments*, 79, 2008, 043301. ISSN 0034-6748.
- [41] LENAUER, C.: Osobní sdělení, Institut für allgemeine Physik, Technische Universität, Wien.
- [42] KYUNO, K., *et al.*: Growth and the diffusion of platinum atoms and dimers on Pt(111). *Surface Science*, 397, 1998, p. 191-196. ISSN 0036-8075.
- [43] BUSSE, C., *et al.*: Dimer binding energies on fcc(111) metal surfaces. *Surface Science*, 539, 2003, p. 560-566. ISSN 0036-8075.
- [44] MICHELY, T., TEICHERT, CH.: Adatom yields, sputtering yields, and damage patterns of single-ion impacts on Pt(111). *Physical Review B*, 50, 1994, 11156. ISSN 1098-0121.
- [45] REPP, J., *et al.*: Substrate Mediated Long-Range Oscillatory Interaction between Adatoms: Cu/Cu(111). *Physical Review Letters*, 85, 14, 2000, 2981. ISSN 0031-9007.
- [46] SABIRYANOV, R. F., *et al.*: Surface diffusion and growth of patterned nanostructures on strained surfaces. *Physical Review B*, 67, 2003, 125412. ISSN 1098-0121.
- [47] WIMMER, F.: *Herstellung und Charakterisierung ultradünner Platin- und Kobaltschichten auf Platin (111) mittels Laserdeposition*. [Diplomarbeit.]Wien: Technische Universität, Institut für allgemeine Physik, 2007. 104 s.
- [48] <http://www.graphit.de/>, výrobce a dodavatel grafitu, 2.5.2009.
- [49] MINKEL, JR.: D.I.Y. Graphene: How to Make One-Atom-Thick Carbon Layers With Sticky Tape. Internetová verze *Scientific American*, Březen 2008, ISSN 0036-8733.